

Многослойные просветляющие композитные нанопокрyтия для защитных стекол оптических сенсоров

© М.Ю. Васильков^{1,2}, И.Д. Кособудский¹, Н.М. Ушаков^{1,2,¶}

¹ Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН, Саратов, Россия

² Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

¶ e-mail: nmu@bk.ru

Поступила в редакцию 02.10.2025 г.

В окончательной редакции 07.11.2025 г.

Принята к публикации 27.11.2025 г.

На основании золь-гель технологических методик разработаны многослойные мезопористые композитные просветляющие покрытия $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ и $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ для стеклянных пластин с разным оптическим показателем преломления (1.52 и 1.8). Полученные золи наносились на стекла методом адсорбции (dip-coating) из раствора при температуре (23 ± 10 °C). Скорость извлечения из раствора варьировали от 100 до 180 mm/min. Стекла с нанесенными на обе стороны покрытиями сушили при комнатной температуре до образования пленки и подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 500 °C. В момент отжига происходило формирование композитного состава плёнок $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ и $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Толщина SiO_2 слоя составляла в зависимости от условий эксперимента от 100 ± 5 до 120 ± 5 nm. Толщины композитных слоёв имели значение: $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 100 ± 10 nm, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ от 140 ± 5 до 185 ± 5 nm. Приведены результаты измерения спектров отражения и прозрачности стекла с однослойным, двухслойным и трёхслойным покрытием из золь с разным составом и скоростью вытягивания. Показано, что двухслойные мезопористые композитные покрытия с разным составом наилучшим образом демонстрируют антиотражающую способность стекол со средним (1.52) и высоким (1.8) показателями преломления в широком оптическом диапазоне 400–1000 nm.

Ключевые слова: золь-гель технология, композиция $\text{SiO}_2@\text{ZnO}(\text{TiO}_2)$, мезопористое антибликовое покрытие, многослойное композитное покрытие, защитное стекло.

DOI: 10.61011/OS.2026.02.62693.8610-25

Введение

Для повышения эффективности преобразования солнечной энергии оптическими приборами, состоящими из многоэлементных линз, оптические потери можно значительно снизить, используя зависимость отражательной способности от фазовых изменений и показателя преломления. Этого можно достичь, покрыв оптическую поверхность тонкими, прозрачными и диэлектрическими слоями, называемыми антиотражающими покрытиями (АОП), которые имеют определённые значения показателя преломления и толщины. Антиотражающие покрытия уменьшают потери на отражение Френеля и, таким образом, улучшают светопропускание. АОП широко используются в различных приложениях, таких как панели дисплеев, солнечные элементы и оптические линзы [1].

Высокая эффективность многослойных просветляющих покрытий может достигаться за счет уменьшения показателя преломления верхнего слоя и формирования тонко структурированной пористой пленки. Известны работы, в которых тонкие пленки пористого SiO_2 со сверхнизкими показателями преломления и двухслойные антиотражающие покрытия с широкополосными,

высоко пропускающими и устойчивыми к царапинам свойствами были получены простым золь-гель методом [2–4]. Золь-гель синтез проводится при относительно низких температурах и позволяет получить материалы, однородные по своему строению и свойствам, а также предоставляет возможность легко вводить в их состав частицы самой различной природы. Особое место среди тонкоплёночных покрытий занимают пористые плёнки. Пористость (отношение объёма пустот в материале к его полному объёму) оказывает влияние на свойства и применение плёнок. Пористые материалы классифицируют по размеру пор: микропористые (размер пор до 2 nm), мезопористые (размер пор от 2 до 50 nm), макропористые (размер пор больше 50 nm). Тонкие плёнки с большим содержанием пор необходимы для создания материалов, характеризующихся малой диэлектрической постоянной, низким показателем преломления и низкой теплопроводностью. Пористые материалы обладают большой поверхностью раздела, большим объёмом пор, коллоидной стабильностью, инертностью и широкими возможностями химической модификации внутренней поверхности пор [5,6].

Структурированные и пористые материалы становятся перспективными оптическими материалами [7,8].

Теоретически, чтобы уменьшить до нуля отражение света от стекла с показателем преломления $n_g \sim 1.52$ на длине волны λ_0 , нужно прозрачное плёночное покрытие с низким показателем преломления ($n = \sqrt{n_g} \approx 1.23$) и толщиной $\lambda_0/4$ [9]. Плёнкообразующих материалов с таким низким показателем преломления в природе не существует. Поэтому в практике просветления оптических деталей широкое применение нашли многослойные покрытия, получаемые с помощью вакуумных технологий. Однако главным недостатком вакуумных технологий является применение дорогостоящего оборудования, причём размеры используемой подложки ограничены размерами вакуумной камеры напылительной установки. С увеличением размеров подложки увеличивается и стоимость проводимых процессов напыления. В качестве альтернативного способа просветления в последнее время предлагаются одно- и многослойные пористые композитные плёночные покрытия, получаемые химическими способами, в частности, с использованием золь-гель технологии [10,11]. Структура таких многослойных просветляющих покрытий предполагает сочетание слоёв с высоким и низким показателями преломления. Материалами, которые имеют высокий показатель преломления, являются, например, TiO_2 (2.6), SnO_2 (2.0), CeO_2 (1.95) и другие. Материалами с низким показателем преломления являются, например, SiO_2 (1.45), MgF_2 (1.38) и другие. Материалами со средним показателем преломления (1.5–1.9) являются Al_2O_3 (1.77), LaF_3 (1.54), CeF_3 (1.57) и другие. В связи с этим научный и практический интерес представляют пористые покрытия на основе таких материалов как SiO_2 и TiO_2 .

Однослойные покрытия из композитных силикатных мезопористых материалов $\text{SiO}_2@\text{CuO}$ и $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, разработанные на основе золь-гель технологических методов в работе [12], показали свою эффективность для увеличения прозрачности стекла, но с ограниченной широкополосностью. Значительного увеличения широкополосности без существенного снижения оптической прозрачности можно добиться на основе многослойных мезопористых покрытий. В работе [13] было разработано двухслойное покрытие на основе материалов $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Стекланную подложку покрывали слоем мезопористого SiO_2 методом кислотного катализа, второй слой из мезопористого TiO_2 наносили методом окунания. Светопропускание составляло 96.9% ($\lambda = 620 \text{ nm}$). Такие покрытия показали хорошие гидрофильные свойства за счёт наличия TiO_2 . В работе [14] разработаны с помощью программного обеспечения TFCalc для проектирования тонких плёнок оптимизированные двухслойные не четверть волновые антибликовые покрытия $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{anatase TiO}_2$ и $\text{SiO}_2/\text{rutile TiO}_2$. Покрытия $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ были изготовлены с использованием золь-гель метода в соответствии с разработанными оптимальными параметрами. Интересно, что в изготовленных покрытиях $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ одновременно были обнаружены свойства абразивной стойкости и широкополосности, что делает эту систему покрытия $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

перспективной для реальных применений в оптических и дисплейных устройствах.

Поэтому целью данной работы явилась разработка многослойных широкополосных просветляющих композитных покрытий на основе силикатных мезопористых материалов $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ и $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Материалы и методы

В настоящей работе объектами изучения являлись композитные двухслойные и трёхслойные двухсторонние нанопокрывтия на основе пористого диоксида кремния SiO_2 и диоксида кремния, модифицированного оксидом цинка ZnO или диоксидом титана TiO_2 , нанесённые на поверхность предметных стекол ($75 \times 25 \times 1.1 \text{ mm}$, ApexLab, РФ) методом вытягивания из раствора золя. Первоначально на стекла наносился слой SiO_2 с варьируемой толщиной d_1 (при скорости вытягивания 110–168 mm/min) из сформированного золя диоксида кремния, приготовленного последовательным смешением дистиллированной воды, этилового спирта, уксусной кислоты и тетраэтоксисилана в мольном соотношении 12.2:30:2:1. После нанесения покрытия на основе SiO_2 осуществлялась термообработка подложки в воздушной атмосфере при $500 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 30 min, затем наносился второй слой покрытия $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ толщиной d_2 из золя с составом, аналогичным вышеуказанному, с добавкой ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0.076 mol.% с заключительным отжигом при $500 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 60 min.

Для экспериментального исследования были приготовлены также золи диоксида титана: базовый золь TiO_2 . Золь диоксида титана получали гидролизом тетрабутоксититана (ТБТ): $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_4\text{Ti}$ (массовая доля основного вещества 98.9%, ос.ч.; ТУ 2637-059-44493179-04). В качестве растворителя использовали 96% раствор этилового спирта (ГОСТ 18300-87). В качестве ингибитора реакции использовали уксусную кислоту CH_3COOH (массовая доля основного вещества 99.8%, х.ч.; ГОСТ 61-75). Соотношение компонентов смеси по массе ТБТ: H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: CH_3COOH = 0.46:1.76:14.78:0.09. В реакционном сосуде перемешивали этанол и уксусную кислоту в течение 2–3 min, затем добавляли ТБТ, 97% (SigmaAldrich244112).

Измерение кинематической вязкости синтезированных золь-гель проводилось в течение 3–5 суток на капиллярном вискозиметре ($d_{cap} = 0.86 \text{ mm}$) (ГОСТ 33-2000) при температуре $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученные золи наносились на пластины из силикатного стекла кроновой группы типа K8 ($n = 1.52$) и лейкосапфировые пластины ($n = 1.8$) методом вытягивания из раствора при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Нанесение покрытий производилось после созревания золь-гелей, не допуская гелеобразования в растворах. Стекланые подложки очищались кипячением в растворе перекиси водорода. Скорость извлечения из раствора выбиралась в диапазоне 100–180 mm/min.

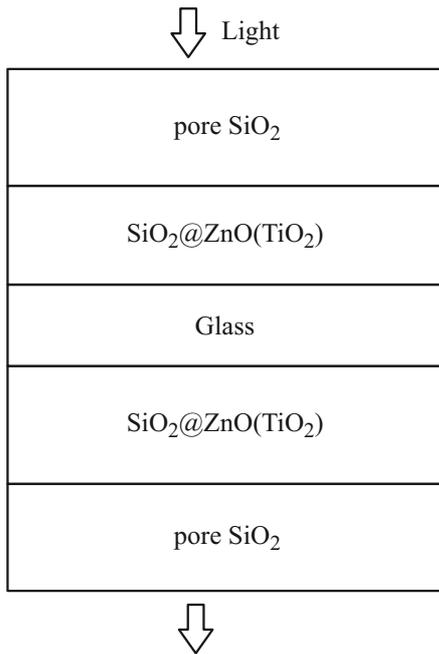


Рис. 1. Общий вид двухстороннего антиотражающего покрытия на стеклянной подложке.

Общий вид нанесенного на стеклянную подложку двухстороннего антиотражающего покрытия приведён на рис. 1.

Методика нанесения трехслойного покрытия состояла из трёх этапов. На каждом этапе нанесения производился термический отжиг покрытия при 500 °С. На первом этапе на стекло наносилось гибридное покрытие на основе SiO₂@TiO₂. На следующем этапе наносилось покрытие TiO₂. Финальным этапом разработанной методики является нанесение покрытия SiO₂. Общий вид двухстороннего трёхслойного антиотражающего покрытия на стеклянной подложке (SiO₂@TiO₂)–TiO₂–SiO₂ не приводится.

Исследование шероховатости полученных покрытий проводилось на микроскопе зондовой нанолaborатории NT-MDTNtegraSpectra, в полуконтактном режиме. Использовались зонды серии NSG10, производитель NTMDT. Для определения толщины пленки и шероховатости покрытий использовано программное обеспечение для анализа данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion.

Моделирование спектральных оптических характеристик проводилось аналитическим методом оценки входного импеданса многослойной структуры с применением формул Френеля. Известно, что для электромагнитной волны (ЭМВ) вдоль оси z адмитанс $A(z, k) = H_t(z, k)/E_t(z, k)$ и импеданс $Z(z, k)$ электромагнитного поля определяются как $Z(z, k) = 1/A(z, k) = E_t(z, k)/H_t(z, k)$. Для минимизации отражения электромагнитного излучения от границы раздела покрытия с воздухом необходимо наи-

более полно обеспечивать широкополосное оптическое согласование по импедансу подложки с покрытием и окружающей среды. Известно, что импеданс среды Z_m определяется обратной величиной модуля её комплексного показателя преломления, как $Z_m = \frac{Z_0}{|n_m|} = \frac{Z_0}{\sqrt{n^2 + k^2}}$, где $Z_0 = 377 \Omega$, импеданс свободного пространства; $\hat{n}_m = n - jk$ — комплексный показатель преломления среды, n — показатель преломления, k — показатель поглощения или коэффициент экстинкции. По сути АОП является трансформатором импедансов окружающей среды и подложки. Для прозрачных и поглощающих подложек АОП должны обеспечивать оптическую прозрачность, независимую от угла падения света. Идеальное просветление наступает при выполнении условия $Z_m = Z_0$ или $\sqrt{n^2 + k^2} = 1$.

Каждый отдельный слой рассматривался как отрезок длиной линии со своим комплексным волновым импедансом $\hat{Z}_j = Z_a/\hat{n}_j$, где Z_a — волновой импеданс окружающей среды (для воздуха $Z_a = 377 \Omega$), $\hat{n}_j = n_j - ik_j$ — комплексный показатель преломления j -го слоя. Суть метода состоит в нахождении входного импеданса \hat{Z}_{in} многослойного покрытия на стеклянной подложке. Зная его и применяя формулы Френеля, нетрудно получить соотношения для расчета амплитудного коэффициента отражения \hat{r} и пропускания \hat{t} . Для поперечной поляризации света соотношения для \hat{r}_s и \hat{t}_c и для продольной \hat{r}_p и \hat{t}_p имеют вид [9]:

$$\hat{r}_s = \frac{\hat{Z}_m \cos \theta - Z_{in} \cos \gamma}{\hat{Z}_m \cos \theta + Z_{in} \cos \gamma}, \tag{1}$$

$$\hat{t}_s = \frac{2\hat{A}_{in} \cos \theta}{\hat{Z}_m \cos \theta + Z_{in} \cos \gamma}, \tag{2}$$

$$\hat{r}_p = \frac{\hat{Z}_{in} \cos \theta - Z_m \cos \gamma}{\hat{Z}_{in} \cos \theta + Z_m \cos \gamma}, \tag{3}$$

$$\hat{t}_p = \frac{2\hat{A}_{in} \cos \theta}{\hat{Z}_{in} \cos \theta + Z_m \cos \gamma}, \tag{4}$$

где θ — угол падения оптической волны на входной границе АОП, γ — угол преломления света. Для дальнейшего рассмотрения удобно представить амплитудные коэффициенты отражения для света, поляризованного в разных плоскостях в унифицированном виде:

$$\hat{r}_{s,p} = \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_2}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2},$$

где

$$\hat{n}_i = \begin{cases} n_i \cos \theta_i \\ \frac{\cos \theta_i}{n_i} \end{cases}$$

для p - и s -компонент соответственно.

В отличие от широко известного матричного метода моделирования светопропускания в многослойных плёночных структурах в этой работе предлагается новая модификация импедансного метода расчета [15,16] спектрального отражения и пропускания света в таких

структурах. Импедансный метод широко применяется в теории длинных линий и волноводных структур. Сравнение результатов расчета двумя методами показало их высокую степень совпадения. Однако импедансный метод расчета, на наш взгляд, имеет более простую форму.

Входной импеданс j -го слоя АОП \tilde{Z}_{in}^j с волновым сопротивлением \tilde{Z}_0^j и сопротивлением нагрузки слоя \tilde{Z}_0^{j-1} записывается в форме :

$$\tilde{Z}_{in}^j = A_j + iB_j = \tilde{Z}_0^j \frac{\tilde{Z}_0^{j-1} + i\tilde{Z}_0^j \tan \varphi_j}{\tilde{Z}_0^j + i\tilde{Z}_0^{j-1} \tan \varphi_j}, \quad (5)$$

где $\varphi_j = (\frac{2\pi}{\lambda})n_j d_j$ — фазовая толщина j -го слоя [9]. Для j -го слоя в качестве нагрузки выступают входные импедансы всех предыдущих слоёв вместе с подложкой. Расчеты ведутся с первого слоя, нагруженного на подложку.

Модуль волнового сопротивления j -го слоя АОП Z_0^j можно записать в виде

$$Z_0^j = \frac{Z_0}{\sqrt{n_j^2 + k_j^2}},$$

а реальную и мнимую части волнового сопротивления j -го слоя АОП в соотношении (5) запишем в виде

$$A_j = Z_0 \frac{n_j}{n_j^2 + k_j^2} \quad \text{и} \quad B_j = Z_0 \frac{k_j}{n_j^2 + k_j^2}. \quad (6)$$

Спектральные выражения для реальной и мнимой частей входного сопротивления j -го слоя из соотношения (5) запишем как

$$A_j(\lambda) = A_{j-1}(\lambda) \left[\frac{1 + \tan^2 \varphi_{j-1}(\lambda)}{E_{j-1}^2(\lambda) + F_{j-1}^2(\lambda)} \right],$$

$$B_j(\lambda) = \frac{B_{j-1}(\lambda)(1 - \tan^2 \varphi_{j-1}(\lambda)) - \tan \varphi_{j-1}(\lambda) \times [(A_{j-1}^2(\lambda) + B_{j-1}^2(\lambda))(\frac{1}{Z_0^{j-1}}) - Z_0^{j-1}]}{E_{j-1}^2(\lambda) + F_{j-1}^2(\lambda)}, \quad (7)$$

где

$$E_{j-1}(\lambda) = 1 - B_{j-1}(\lambda) \left(\frac{1}{Z_0^{j-1}} \right) \tan \varphi_{j-1}(\lambda)$$

и

$$F_{j-1}(\lambda) = A_{j-1}(\lambda) \left(\frac{1}{Z_0^{j-1}} \right) \tan \varphi_{j-1}(\lambda).$$

Для подложки действительная и мнимая части волнового сопротивления, согласно (6), имеют вид

$$A_s = Z_0 \frac{n_s}{n_s^2 + k_s^2} \quad \text{и} \quad B_s = Z_0 \frac{k_s}{n_s^2 + k_s^2},$$

где n_s и k_s — соответственно показатель преломления и показатель поглощения подложки.

Используя соотношения (8), нетрудно записать действительную и мнимую части входного сопротивления для первого слоя, нанесенного на подложку, как

$$A_1(\lambda) = A_s(\lambda) \left[\frac{1 + \tan^2 \varphi_s(\lambda)}{E_s^2(\lambda) + F_s^2(\lambda)} \right],$$

$$B_1(\lambda) =$$

$$= \frac{B_s(\lambda)(1 - \tan^2 \varphi_s(\lambda)) - \tan \varphi_s(\lambda) [(A_s^2(\lambda) + B_s^2(\lambda))(\frac{1}{Z_0^s}) - Z_0^s]}{E_s^2(\lambda) + F_s^2(\lambda)}, \quad (8)$$

где

$$E_s(\lambda) = 1 - B_s(\lambda) \left(\frac{1}{Z_0^s} \right) \tan \varphi_s(\lambda),$$

$$F_s(\lambda) = A_s(\lambda) \left(\frac{1}{Z_0^s} \right) \tan \varphi_s(\lambda),$$

$$Z_0^s = \frac{Z_0}{\sqrt{n_s^2 + k_s^2}},$$

$$\varphi_s = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n_s d_s.$$

Здесь d_s — толщина подложки.

Для однослойного АОП входной импеданс, согласно (5) и (8), запишется в виде

$$\tilde{Z}_{in} = A_{in} + iB_{in},$$

где

$$A_{in}(\lambda) = A_1(\lambda) \left[\frac{1 + \tan^2 \varphi_1(\lambda)}{E_1^2(\lambda) + F_1^2(\lambda)} \right],$$

$$B_{in}(\lambda) =$$

$$= \frac{B_1(\lambda)(1 - \tan^2 \varphi_1(\lambda)) - \tan \varphi_1(\lambda) [(A_1^2(\lambda) + B_1^2(\lambda))(\frac{1}{Z_0^1}) - Z_0^1]}{E_1^2(\lambda) + F_1^2(\lambda)}, \quad (9)$$

$$E_1(\lambda) = 1 - B_1(\lambda) \left(\frac{1}{Z_0^1} \right) \tan \varphi_1(\lambda),$$

$$F_1(\lambda) = A_1(\lambda) \left(\frac{1}{Z_0^1} \right) \tan \varphi_1(\lambda),$$

$$Z_0^1 = \frac{Z_0}{\sqrt{n_1^2 + k_1^2}},$$

$$\varphi_1 = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n_1 d_1.$$

Здесь d_1 — толщина слоя.

Используя формулы Френеля (1)–(4), запишем амплитудные коэффициенты отражения и пропускания для ЭМВ для s - и p -поляризации как

$$\text{Re } r_s(\lambda) = \frac{[A_{in}^2(\lambda) + B_{in}^2(\lambda)] \cos^2 \theta - Z_0^2 \cos^2 \gamma}{[A_{in}(\lambda) \cos \theta + Z_0 \cos \gamma]^2 + [B_{in}(\lambda) \cos \theta]^2},$$

$$\text{Im } r_s(\lambda) = \frac{2B_{in}(\lambda)Z_0 \cos \theta \cos \gamma}{[A_{in}(\lambda) \cos \theta + Z_0 \cos \gamma]^2 + [B_{in}(\lambda) \cos \theta]^2},$$

$$\operatorname{Re} r_t(\lambda) = \frac{Z_0^2 \cos^2 \theta - [A_{in}^2(\lambda) + B_{in}^2(\lambda)] \cos^2 \gamma}{[A_{in}(\lambda) \cos \gamma + Z_0 \cos \theta]^2 + [B_{in}(\lambda) \cos \gamma]^2},$$

$$\operatorname{Im} r_t(\lambda) = \frac{2B_{in}(\lambda)Z_0 \cos \theta \cos \gamma}{[A_{in}(\lambda) \cos \gamma + Z_0 \cos \theta]^2 + [B_{in}(\lambda) \cos \gamma]^2}.$$

Энергетический модуль коэффициента отражения имеет вид

$$R_{s,t}(\lambda) = |r_{s,t}(\lambda)|^2 = \sqrt{\operatorname{Re} r_{s,t}(\lambda)^2 + \operatorname{Im} r_{s,t}(\lambda)^2}.$$

Для неполяризованного света

$$R(\lambda) = \left(\frac{R_s(\lambda) + R_t(\lambda)}{2} \right) a_1, \quad (10)$$

где коэффициент $a_1 = 1$ для одностороннего покрытия на подложке и $a_1 = 2$ для двухстороннего. Для примера, коэффициент отражения стеклянной пластины с двумя свободными границами равен 8%.

На основании энергетического баланса коэффициент пропускания можно записать в виде $T(\lambda) = 1 - R(\lambda) - A(\lambda)$, где $A(\lambda)$ — коэффициент потерь в АОП.

При отсутствии потерь или незначительных потерях в АОП коэффициент пропускания можно записать в виде $T(\lambda) = 1 - R(\lambda)$.

Технология золь-гель нанесения АОП позволяет создавать композитные нанопокртытия на любых подложках с управляемыми параметрами для оптических толщин покрытий (показатель преломления и геометрическая толщина). В данной работе были выбраны в качестве базовых материалов силикатная стеклянная подложка кроновой группы К8 ($n = 1.52$) и лейкосапфировая пластина ($n = 1.8$), диоксид кремния (SiO_2 , $n = 1.45$), диоксид титана (TiO_2 , $n = 2.6$) и оксид цинка (ZnO , $n = 2.0$). Для расчетов эффективных значений показателя преломления использовались методики на основе уравнений Лихтенеккера и Бруггемана, описанные в работе [12]. В качестве верхнего слоя использовался пористый диоксид кремния с показателем преломления в пределах от 1.45 до 1.35. В качестве нижнего слоя, нагруженного на стеклянную подложку, использовался матричный композитный наноматериал $\text{SiO}_2@ZnO$ с массовой концентрацией в диапазоне (1–10) mas% или объёмной доли p включения ZnO в матрицу SiO_2 ($p = 0.005–0.05$). Показатель преломления композитного нанопокртытия $\text{SiO}_2@ZnO$ был в диапазоне (1.45–1.48). Другим матричным композитным наноматериалом был $\text{SiO}@TiO_2$. Для массовой концентрации (1–10) mas% или объёмной доли включения TiO_2 в матрицу SiO_2 ($p = 0.0063–0.065$) показатель преломления композитного нанопокртытия $\text{SiO}_2@TiO_2$ был в диапазоне (1.45–1.52).

Толщина покрытий определялась после термообработки контактным способом на профилометре Veeco Dektac 150 (Veeco Instruments Inc., США).

Оптические спектральные измерения пропускания стеклянных пластин с нанесёнными покрытиями проводились по описанной ниже схеме. Световой пучок

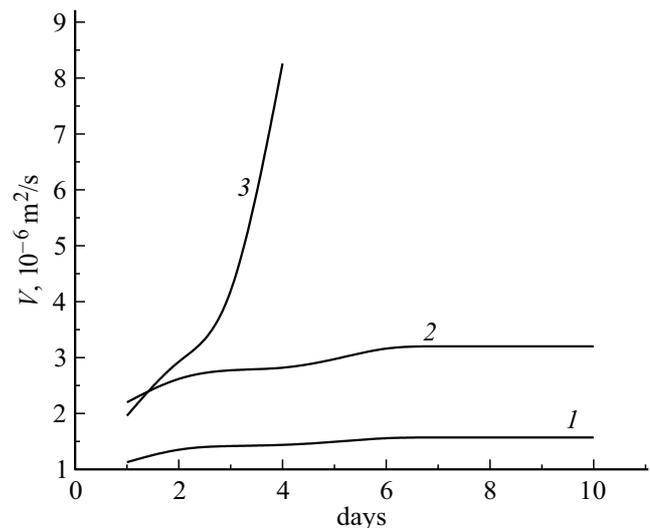


Рис. 2. Изменение кинематической вязкости золя диоксидов кремния, титана и композита диоксида кремния с добавкой диоксида титана с течением времени. Кривая 1 — SiO_2 , 2 — TiO_2 , 3 — $\text{SiO}_2@TiO_2$.

от лампы Ocean OpticsDH- 2000 -BAL через световод (оптоволоконно Ocean OpticsP-100-2-UV-VIS) и коллиматор падает под заданным углом на образец. Образец располагался на площадке гониометра Standa 068979. Отраженный пучок света через коллиматор OceanOptics 74 DA и оптоволоконно попадал на вход спектрометра OceanOpticsQE 65000.

Результаты и обсуждение

Для определения фундаментальных зависимостей свойств покрытия от параметров их нанесения были проведены исследования реологических свойств золь в зависимости от длительности их созревания. Полученные в ходе эксперимента золи исследовали на стабильность гелеобразования. С течением времени фиксировали изменение кинетической вязкости с помощью вискозиметра ВПЖ-1. Полученные данные изменения кинетической вязкости золь диоксида кремния, диоксида титана и их композиции представлены соответственно на рис. 2.

Как следует из приведённых зависимостей на рис. 2, золи диоксида кремния и диоксида титана (кривые 1 и 2) стабилизируются на 6-е сутки. В то время как в гибридном (смешанном) золе оксидов титана и кремния (кривая 3) в течение двух суток происходит процесс гидролиза, а на 4-е сутки происходит образование геля с выпадением осадка.

При выбранной вязкости золя на толщину получаемого покрытия влияют скорость вытягивания подложки из золя. При увеличении скорости вытягивания покрытия из раствора увеличивается его толщина.

Испытания образцов стекла с нанесённым АОП на влагостойкость и стойкость к истиранию согласно тре-

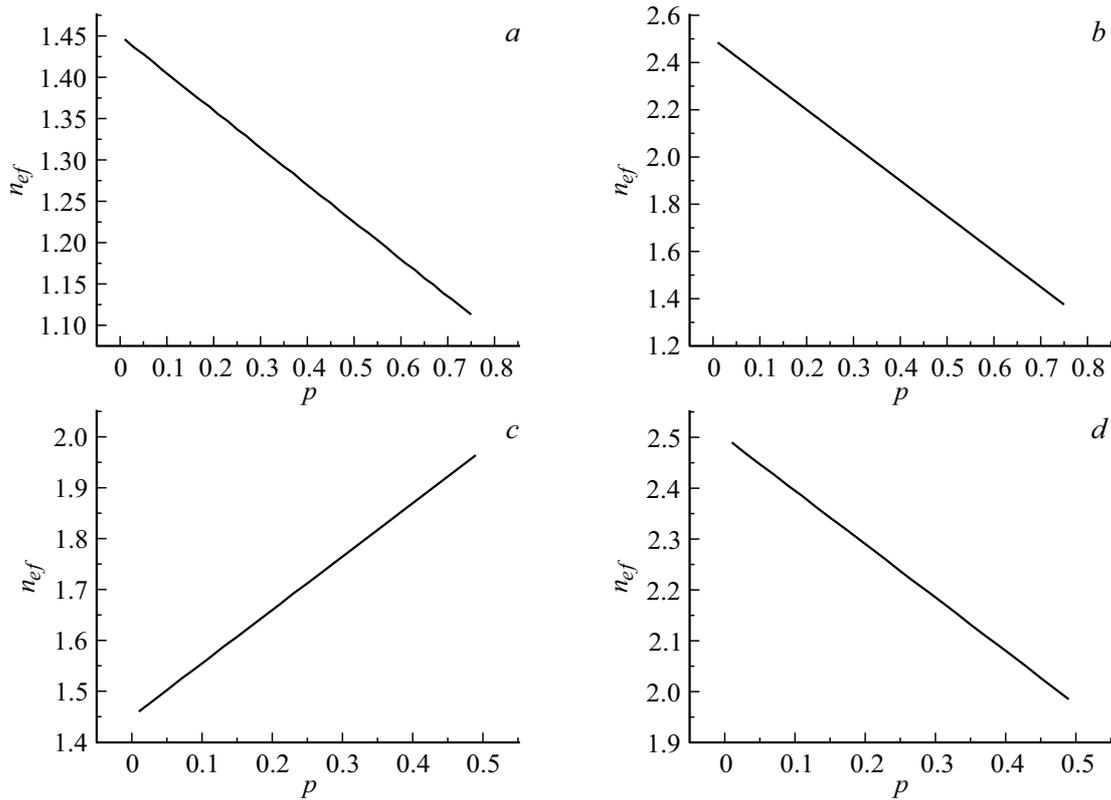


Рис. 3. Зависимости эффективного показателя преломления композитного нанопокрyтия от объёмной доли наполнителя: (а) пористый диоксид кремния с воздушным заполнением ($n_m = 1.45$; $n_f = 1$); (б) тубулярный диоксид титана с воздушным заполнением ($n_m = 2.5$; $n_f = 1$); (с) диоксид кремния с наполнителем из диоксида титана ($n_m = 1.45$; $n_f = 2.5$); (д) диоксид титана с наполнителем из диоксида кремния ($n_m = 2.5$; $n_f = 1.45$).

бованиям европейского стандарта EN 1096-2 „Glass in building — Coated glass“ выявили, что влагостойкостью и стойкостью к истиранию, соответствующими классу А, обладает покрытие, прошедшее изотермическую выдержку при температуре $500 \pm 5^\circ\text{C}$. Изменение коэффициента оптического пропускания образца до и после испытаний на $\lambda = 550$ и 900 nm составляло не более 0.2% для обеих длин волн. Следовательно, стекло с нанесенным АОП, прошедшее изотермическую выдержку в печи при температуре $500 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение $15 \pm 1\text{ min}$, может использоваться для наружного применения. После проведения адгезионных испытаний покрытия повторно исследовались оптические свойства покрытий.

Важным преимуществом композитных наноматериалов многослойных покрытий является возможность управления эффективным показателем преломления всей структуры. В данной работе применялись пористые наноматериалы. диоксиды кремния и титана, матричные наноматериалы двух типов — с матрицей из SiO_2 и наполнителем из TiO_2 и матрицей из TiO_2 и наполнителем из SiO_2 .

Значения эффективного показателя преломления n_{ef} рассчитывались по формуле Лихтенеккера [17]: $n_{ef} = f_p n_p + (1 - f_p) n_m$, где $f_p = \frac{V_p}{V_m}$ — объёмная доля

наполнителя, $f_w = \frac{m_p}{m_m}$ — массовая доля наполнителя, n_p и n_m — показатели преломления наполнителя и матрицы соответственно. Объёмная и массовая доли связаны соотношением:

$$f_p = \frac{f_w}{f_w + (1 - f_w) \frac{\rho_p}{\rho_m}},$$

где ρ_p, ρ_m — плотности материала наполнителя и матрицы соответственно (g/cm^3).

На рис. 3 показаны расчетные зависимости эффективного показателя преломления композитного нанопокрyтия на основе диоксидов кремния и титана от объёмной доли наполнителя. Для композитных наноматериалов на основе диоксида кремния и окиси цинка значения эффективного показателя преломления подробно приведены в работе [12].

Диапазон изменения эффективного показателя преломления композитного материала во многом зависит от соотношения показателей матрицы и наполнителя. На рис. 4 показаны расчетные зависимости эффективного показателя преломления композитов на основе диоксида кремния и разных наполнителей. В расчетах использовались следующие значения показателей преломления: матрица из SiO_2 ($\rho_m = 2.648\text{ g/cm}^3$, $n_m = 1.45$), наполнитель из ZnO ($\rho_f = 5.61\text{ g/cm}^3$, $n_f = 2.03$), наполнитель

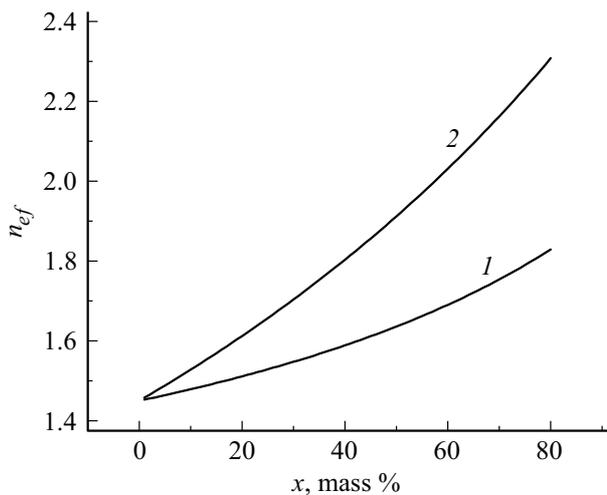


Рис. 4. Зависимости эффективного показателя преломления композитов на основе диоксида кремния SiO_2 от массовой концентрации наполнителей: ZnO (1), TiO_2 (2).

из TiO_2 ($\rho_f = 4.23 \text{ g/cm}^3$, $n_f = 2.65$). Из приведённых зависимостей следует, что использование наполнителя из диоксида титана существенно увеличивает диапазон изменения значений эффективного показателя преломления композитного покрытия.

Однослойные покрытия на основе композитного наноматериала $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ подробно изучены в нашей работе [12]. Преимущества применения двухслойных покрытий из того же материала показаны на рис. 5, где приведена спектральная разность измеренного оптического пропускания образцов с однослойным покрытием $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ (кривая 1) и двухслойным покрытием $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2@\text{ZnO}$ (кривая 2) на стеклянной подложке и самой стеклянной подложки.

Из приведённых спектральных зависимостей следует, что оптическое пропускание двухслойной структуры в целом выше в видимой области оптического спектра. Более ярко это выражено в коротковолновой части спектра. Однослойная структура АОП была изготовлена при скорости вытягивания 160 mm/min из композитного наноматериала $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, где в качестве матрицы был выбран SiO_2 , а в качестве наполнителя $10 \text{ mas}\%$ ZnO . Двухслойная структура АОП была изготовлена при скорости вытягивания 138 mm/min из композитного наноматериала, где в качестве нижнего слоя на стеклянной подложке был выбран $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ ($10 \text{ mas}\%$), а материал верхнего слоя был из пористого SiO_2 ($22 \text{ pore}\%$). Отдельные измерения показателя преломления каждого из слоёв продемонстрировали, что показатель преломления слоя из пористого SiO_2 равен 1.35, а показатель преломления нижнего слоя $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ ($10 \text{ mas}\%$) равен 1.47.

Помимо композитных нанопокрований из $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ в работе исследованы АОП на основе $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Были изготовлены однослойные, двухслойные и трёхслойные композитные нанопокрования. Измерены спектральные ха-

рактеристики отражения и проведены оценки эффективного показателя преломления таких покрытий. На рис. 6 приведены спектральные зависимости оптического отражения и эффективного показателя преломления покрытий $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2@\text{TiO}_2$ на стеклянных подложках. Однослойное покрытие состояло из пористого SiO_2 (pore 22%) толщиной 117 nm и показателем преломления 1.35. В двухслойном покрытии нижний слой на подложке был из нанокompозита $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (22 mas%) толщиной 185 nm и показателем преломления 1.7, верхний слой — пористый SiO_2 (pore 22%) толщиной 117 nm и показателем преломления 1.35. Трёхслойное покрытие состояло из слоёв: нижний слой на подложке — пористый SiO_2 (pore 22%) толщиной 117 nm и показателем преломления 1.35; средний слой — нанокompозит $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (22 mas%) толщиной 185 nm и показателем преломления 1.7; верхний слой — пористый SiO_2 (pore 22%) толщиной 117 nm и показателем преломления 1.35. На основании измеренных энергетических спектров отражения нетрудно оценить спектральные значения эффективного показателя преломления композитного покрытия. В предположении отсутствия оптических потерь в структуре закон сохранения энергии запишем в виде $R(\lambda) + T(\lambda) = 1$. Спектральное отражение связано с эффективным показателем преломления покрытия как $R(\lambda) = \left(\frac{1-n_{ef}(\lambda)}{1+n_{ef}(\lambda)}\right)^2$. Тогда спектральный эффективный показатель преломления покрытия можно оценить как $n_{ef}(\lambda) = \frac{1+R(\lambda)+\sqrt{R(\lambda)}}{1-R(\lambda)}$ или $n_{ef}(\lambda) = \frac{1}{T(\lambda)} + \sqrt{\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right)^2 - 1}$.

Из приведённых на рис. 6 зависимостей следует, что двухслойное покрытие обеспечивает наименьшее отражение во всём спектральном диапазоне от 400 до 900 nm . Применение трёхслойного покрытия целесооб-

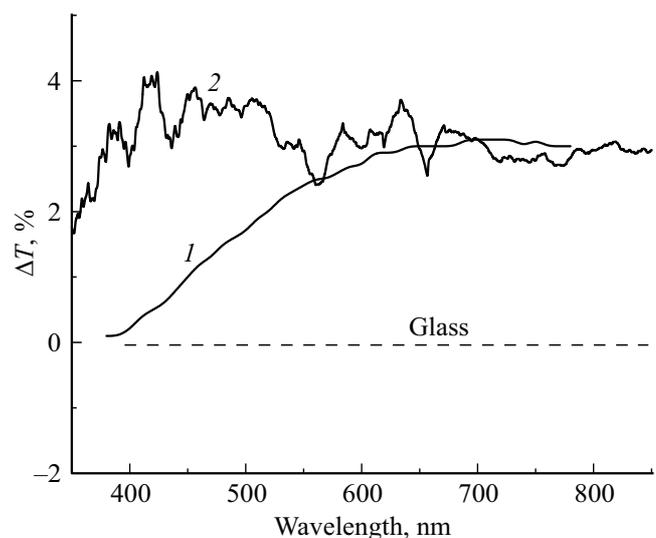


Рис. 5. Разность измеренных спектров оптического пропускания образцов с однослойным покрытием $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ (1) и двухслойным покрытием $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2@\text{ZnO}$ (2) на стеклянной подложке и самой стеклянной подложки.

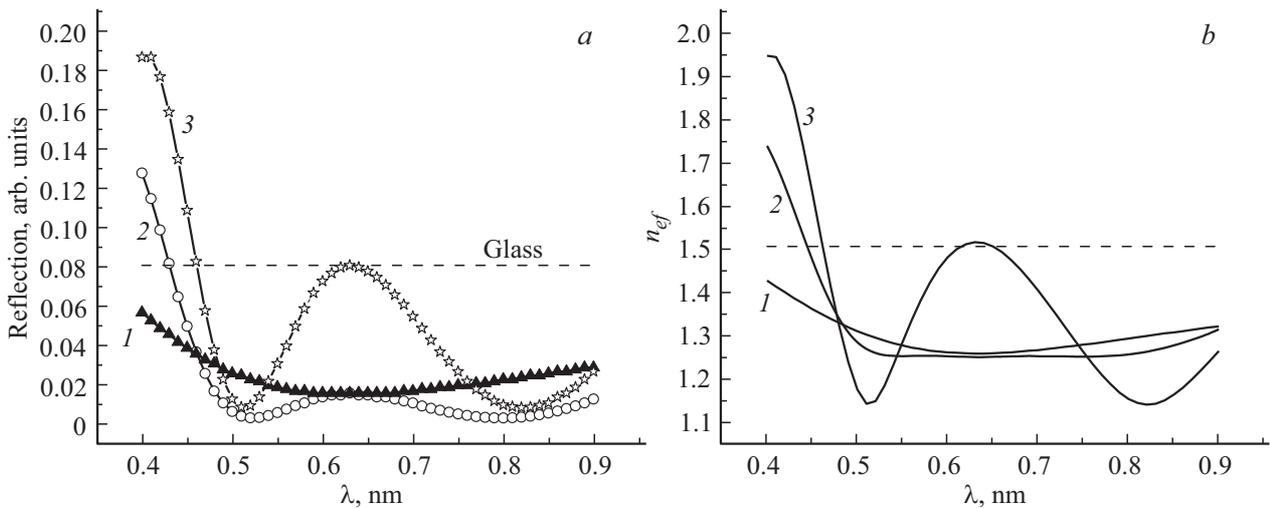


Рис. 6. Измеренные спектральные зависимости оптического отражения и расчетных данных эффективного показателя преломления одно-, двух- и трёхслойных покрытий SiO₂ и SiO₂@TiO₂ на стеклянных подложках: (а) оптическое отражение, (б) эффективный показатель преломления (1 — один слой SiO₂, 2 — два слоя SiO₂–SiO₂@TiO₂, 3 — три слоя SiO₂–SiO₂@TiO₂–SiO₂).

разно, когда требуется узкополосное просветление с большой отстройкой спектральных участков минимального отражения. В работе [9] подробно рассмотрены условия минимального оптического отражения структур на основе двухслойных АОП. Для обнуления энергетического коэффициента отражения $R = 0$ необходимо выполнить условие:

$$\begin{cases} (n_0 - n_m) \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \left(\frac{n_0 n_2}{n_1} - \frac{n_m n_1}{n_2}\right) \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 = 0, \\ \left(\frac{n_0 n_m}{n_1} - n_1\right) \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \left(\frac{n_0 n_m}{n_2} - n_2\right) \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 = 0, \end{cases}$$

где n_0, n_1, n_2, n_m — показатели преломления окружающей среды ($n_0 = 1$), верхнего слоя (n_1), нижнего слоя (n_2) и подложки (n_m). Фазовые толщины верхнего и нижнего слоев обозначим соответственно как $\varphi_1 = 2\pi n_1 d_1 / \lambda$ и $\varphi_2 = 2\pi n_2 d_2 / \lambda$. Полагая n_1 и n_2 фиксированными величинами, получим систему двух уравнений относительно фазовых толщин слоев. При этом после преобразования должно выполняться условие: $\tan^2 \varphi_1 > 0$ и $\tan^2 \varphi_2 > 0$. Если обозначить множители как $A = (n_0 n_m - n_2^2)$, $B = (n_0 n_m - n_1^2)$, $C = (n_0 n_2^2 - n_1^2 n_m)$, то для положительных значений квадратов тангенсов φ_1 и φ_2 должны быть выбраны определённые значения показателей преломления. Эти значения должны удовлетворять следующим неравенствам [9]:

$$\begin{cases} (n_0 n_m) - n_2^2 > 0 \\ (n_0 n_m) - n_1^2 > 0 \\ n_0 n_2^2 - n_m n_1^2 > 0 \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} (n_0 n_m) - n_1^2 < 0 \\ n_2^2 - n_0 n_m > 0 \\ n_0 n_2^2 - n_m n_1^2 < 0 \end{cases} \quad (12)$$

$$\begin{cases} (n_0 n_m) - n_1^2 > 0 \\ n_2^2 - n_0 n_m > 0 \\ n_0 n_2^2 - n_m n_1^2 < 0 \end{cases} \quad (13)$$

$$\begin{cases} (n_0 n_m) - n_1^2 < 0 \\ n_2^2 - n_0 n_m > 0 \\ n_0 n_2^2 - n_m n_1^2 > 0 \end{cases} \quad (14)$$

Если потребовать, чтобы энергетический коэффициент отражения был равен нулю на длине волны $\lambda = \lambda_0$, то нетрудно определить оптические толщины слоев, при которых коэффициент отражения равен нулю: $n_1 d_1 = (\lambda_0 / 2\pi) \operatorname{atan}(A)$, $n_2 d_2 = -(\lambda_0 / 2\pi) \operatorname{atan}(B)$. Для выполнения этого условия должны выполняться неравенства для оптических толщин слоев: $n_1 d_1 < (\lambda_0 / 4)$ и $n_2 d_2 > (\lambda_0 / 4)$.

Для композитного двухслойного нанопокрyтия SiO₂–SiO₂@TiO₂(TiO₂@SiO₂) за счет выбора материала матрицы и наполнителя можно изменять показатель преломления нижнего слоя, нагруженной стеклянную подложку в широких пределах от 1.7 до 2.3. Геометрическая толщина слоя изменялась за счет разной скорости вытягивания и вязкости раствора от 130 до 190 nm. Верхний слой из пористого кремния имел постоянные величины показателя преломления равного 1.35 и толщины 117 nm.

На рис. 7 приведены расчетные спектральные зависимости оптического отражения и данные для эффективного показателя преломления двухслойных покрытий SiO₂–SiO₂@TiO₂ на стеклянных подложках с разным значением показателя преломления слоя на подложке (n_{bot}). Из приведённых зависимостей следует, что увеличение показателя преломления нижнего слоя сужает оптический диапазон длин волн минимального отражения.

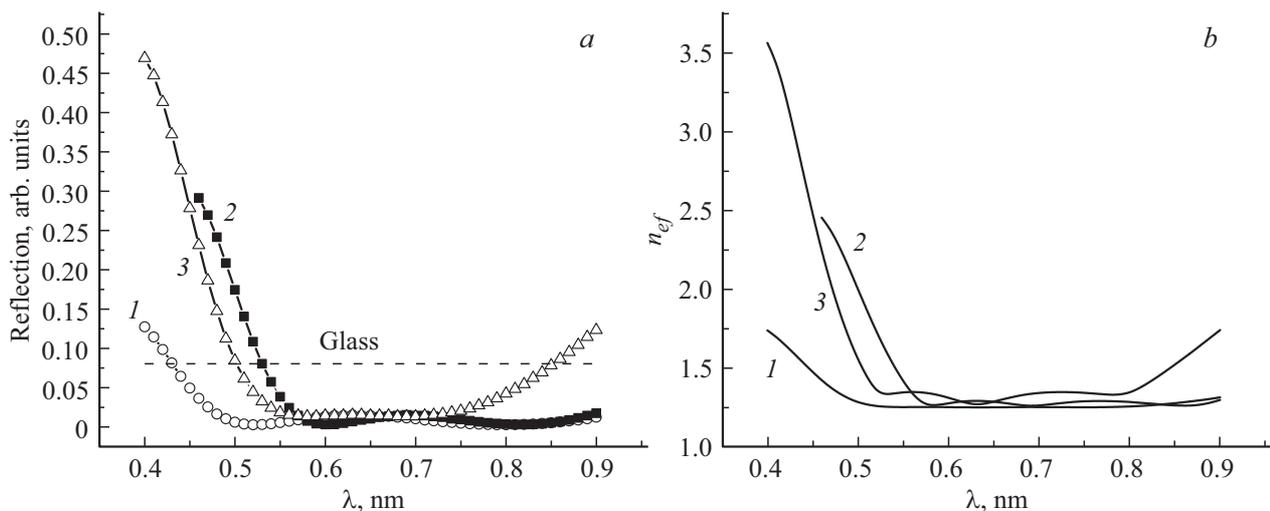


Рис. 7. Расчетные спектральные зависимости оптического отражения и эффективного показателя преломления двухслойных покрытий $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2@\text{TiO}_2$ на стеклянных подложках и изменяющемся значении показателя преломления слоя на подложке (n_{bot}): (a) оптическое отражение, (b) эффективный показатель преломления (1 — $n_{bot} = 1.7$; 2 — $n_{bot} = 2.0$; 3 — $n_{bot} = 2.3$).

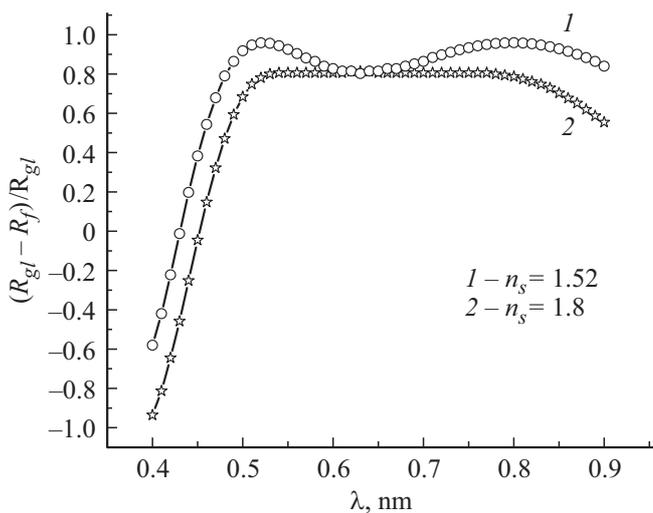


Рис. 8. Расчетная спектральная разность оптического отражения образцов с двухслойным покрытием $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2@\text{TiO}_2$ на разных стеклянных подложках: 1 — подложка из силикатного стекла крон ($n_s = 1.52$), слой на подложке ($n_{bot} = 1.7$, $d_{bot} = 185$ nm), верхний слой ($n_{top} = 1.35$, $d_{top} = 115$ nm); 2 — подложка из стекла тяжелый флинт ($n_s = 1.8$), слой на подложке ($n_{bot} = 2.2$, $d_{bot} = 144$ nm), верхний слой ($n_{top} = 1.45$, $d_{top} = 109$ nm).

Поскольку в нашей работе выбраны следующие показатели преломления: $n_m = 1.52$ и $n_m = 1.8$, (pore SiO_2), ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$), ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$), то в зависимости от выбора материала подложки условие минимального отражения выполняется для неравенств (12) и (14). Неравенство (14) выполняется для подложки из силикатного стекла типа крон ($n_m = 1.52$), а неравенство (12) для стеклянной подложки из тяжелого флинта или лейкосапфира ($n_m = 1.8$).

На рис. 8 показана расчетная спектральная разность оптического отражения образцов с двухслойным покрытием $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2@\text{TiO}_2$ на разных стеклянных подложках. Условие обнуления энергетического коэффициента отражения покрытия $R = 0$ выполняется, когда $(R_g - R)/R_g \rightarrow 1$, где R_g — энергетический коэффициент отражения чистой поверхности стекла. Для покрытия на силикатном стекле антиотражающая способность оказалась выше, чем на стекле с повышенным показателем преломления.

Таким образом, исследования антиотражающей способности многослойных композитных нанопокровов показали, что оптимальным вариантом покрытия являются двухслойные покрытия, обладающие высокими антиотражающими свойствами и возможностями применения для стекол с разным показателем преломления.

Заключение

На основе золь-гель технологических методик разработаны многослойные антиотражающие покрытия для стекол крону группы типа K8 ($n = 1.52$) и лейкосапфировых пластин ($n = 1.8$). Нанесение жидких покрытий на стеклянные подложки производилось методом вытягивания со скоростью в диапазоне от 100 до 180 mm/min. Измерение толщины нанесённых покрытий производилось для отожженных при 500 °C стёкол. Толщина SiO_2 слоя составляла от 100.5 до 120.5 nm. Толщины композитных слоёв имели значение: $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 100 ± 10 nm, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ от 140 ± 5 до 185 ± 5 nm. На основе сравнения спектров пропускания однослойных $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ и двухслойных покрытий $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2@\text{ZnO}$ показано, что двухслойные покрытия более прозрачны в фиолетовой области спектра. На основании измерения спектров отражения однослойных

(SiO₂), двухслойных (SiO₂–SiO₂@TiO₂) и трехслойных (SiO₂–SiO₂@TiO₂–SiO₂) покрытий можно утверждать, что данные покрытия соответствуют современному уровню разработки многослойных покрытий, представленному, например, в обзоре [18]. При этом следует отметить, что двухслойные мезопористые композитные покрытия с разным составом наилучшим образом демонстрируют антиотражающую способность стекол со средним (1.52) и высоким (1.8) показателями преломления.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания ИПЭ им. В.А. Котельникова РАН (FFWZ-2025-0001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Liu, P. Wang, Q. Fan, J. Luo, P. Xiao, B. Jiang. *Coatings*, **12**, 435 (2022). DOI: 10.3390/coatings12040435
- [2] W. Zhao, H. Jia, J. Qu et al. *J. Sol-Gel Science and Technology*, **107** (1), 105–121 (2023). DOI: 10.1007/s10971-021-05719-3
- [3] G.J. Hou, I. García, I. Rey-Stolle. *Solar Energy*, **217**, 29–39 (2021). DOI: 10.1016/j.solener.2021.01.060
- [4] F. Hassan-Aghaei, M.M. Mohebi. *Optical Materials*, **135**, 113246 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.113246
- [5] S. Kumar, M. Malik, R. Purohit. *Materials Today: Proc.*, **4**, 350–357 (2017). DOI: 10.1016/j.matpr.2017.01.032
- [6] А.А. Токранов, Е.О. Токранова, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **60** (4), 379–388 (2024). DOI: 10.31857/S0044185624040053 [A.A. Tokranov, E.O. Tokranova, R.V. Shafigulin, A.V. Bulanova. *Surface Physicochemistry and Material Protection*, **60** (4), 379–388 (2024)].
- [7] B.J. Scott, G. Wirnsberger, G.D. Stucky. *Chem. Mater.*, **13** (10), 3140–3150 (2001). DOI: 10.1021/cm0110730
- [8] Di Liua, Jiawei Wan, Hong Wang, Gangsheng Panga, Zhiyong Tang. *Inorganic Chemistry Communications*, **102**, 203–209 (2019). DOI: 10.1016/j.inoche.2019.02.031
- [9] Э.С. Путилин. *Оптические покрытия. Учебное пособие.* (СПбГУИТМО, СПб, 2010)[E.S. Putilin. *Optical Coatings Tutorial.* (SPbSUITMO, St. Petersburg, 2010)].
- [10] X. Sun, K. Hu, J. Tu, K. Chen. *Surfaces and Interfaces*, **24**, 101135 (2021). DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101135
- [11] J. Qu, H. Jia, W. Wang, Y. Wang, S. Zhu. *Silicon*, **15**, 4959–4966 (2023). DOI: 10.1007/s12633-023-02411-9
- [12] Н.А. Малофеева, И.Н. Михайлов, С.С. Волчков, М.Ю. Васильков, И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков. *Изв. Саратовского университета. Новая серия. Сер.: Физика*, **24** (3), 271–280 (2024). DOI: 10.18500/1817-3020-2024-24-3-271-280 [N.A. Malofeeva, I.N. Mikhailov, S.S. Volchkov, M.Yu. Vasilkov, I.D. Kosobudskii, N.M. Ushakov. *Bulletin of Saratov University. New series. Series: Physics*, **24** (3), 271–280 (2024). DOI: 10.18500/1817-3020-2024-24-3-271-280].
- [13] L. Yao, J. He. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6994–7003 (2014). DOI: 10.1039/C3TA15363K
- [14] L. Ye, X. Ge, X. Wang, Z. Hui, Y. Zhang. *Ceramics International. Part A*, **45** (7), 8504–8509 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.162
- [15] R. Pregla. In: J. Jahns, K.H. Brenner (eds). *Microoptics.* Springer Series in Optical Sciences, **97** (Springer, N.Y., 2004). DOI: 10.1007/978-0-387-34725-7_5
- [16] S. Chialina, M. Cicuttin, L. Codecasa, R. Specogna, F. Trevisan. *IEEE Transactions on Magnetics*, **51** (3), 1–4 (2015). DOI: 10.1109/TMAG.2014.2358701
- [17] G. Xu, J. Zhang, X. Zang, O. Sugihara, H. Zhao, and Bin Cai. *Optics Express*, **24** (20), 23177–23185 (2016). DOI: 10.1364/OE.24.023177
- [18] N.M. Ushakov, I.D. Kosobudskiy, M.Y. Vasilkov. *J. Optics and Photonics Res.*, 1–12 (2025). DOI: 10.47852/bonviewJOPR52025894