

## Зависимость оптических свойств композитов с наноразмерными оксидными покрытиями от свойств пленкообразующих зольей.

### I. Влияние оксидного состава зольей

© В.Г. Шеманин,<sup>1</sup> А.Б. Аткарская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новороссийский политехнический институт Кубанского государственного технологического университета, 353900 Новороссийск, Россия

<sup>2</sup> Филиал Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 353912 Новороссийск, Россия  
e-mail: vshemanin@mail.ru, atkarsk06@mail.ru

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2014 г.)

Рассмотрено влияние периода (длительности) созревания и связанных с ним реологических характеристик пленкообразующих растворов (зольей) на показатель преломления и толщину покрытий, коэффициенты отражения, светопропускания и потери света в композитах типа стеклянная подложка–наноразмерное оксидное покрытие системы  $\text{CuO-TiO}_2$ . Повышение концентрации  $\text{CuO}$  в покрытии и увеличение периода созревания золя усиливает кристаллизацию и видоизменяет форму включений в покрытиях от псевдосферической до дендритовидной с различной степенью разветвленности. Показатель преломления пленки и связанный с ним коэффициент зеркального отражения композита является функцией плотности упаковки частиц дисперсной фазы золя в наноразмерный слой. У дендритовидных частиц плотность упаковки снижается с увеличением степени их разветвленности и поперечного размера фрагментов. Для получения стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями, обладающих требуемыми оптическими свойствами, в каждом конкретном случае необходим оптимальный выбор периода созревания золя.

### Введение

Ранее нами было показано [1], что оптические и механические свойства композитов с оксидными наноразмерными покрытиями, получаемыми из пленкообразующих растворов (зольей) методом погружения [2], в значительной мере зависят не только от состава, но также от периода его использования и реологических характеристик раствора.

Золь, используемый для получения стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями, в процессе длительного хранения и эксплуатации (период созревания) изменяет свои свойства в результате созревания, т.е. появления и увеличения количества частиц дисперсной фазы. За этим этапом следует стадия агломерации, сопровождающаяся укрупнением размеров дисперсной фазы и визуальным помутнением раствора, и, наконец, частицы дисперсной фазы могут потерять устойчивость и сформировать осадок [3]. Как показали эксперименты в [4], золь часто образует однородные покрытия после помутнения и даже появления осадка. Однако состояние дисперсной фазы оказывает влияние на плотность упаковки частиц в наноразмерный слой пленки [5], следствием которого должно в первую очередь явиться изменение оптических свойств композита.

Цель представленной работы — установление зависимости оптических характеристик стеклянных композитов с наноразмерным покрытием, принадлежащим к оксидной системе  $\text{CuO-TiO}_2$ , от периода созревания золя и длительностью его эксплуатации.

### Условия эксперимента

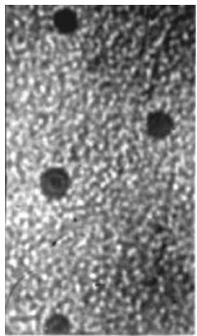
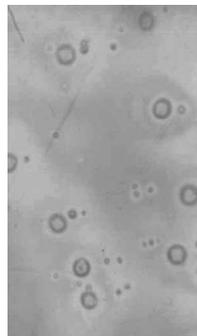
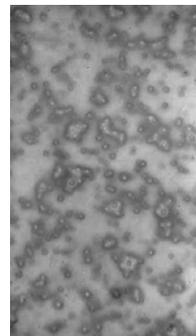
Для приготовления зольей использовано гидролизующееся соединение тетрабутоксид титана  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , оксид меди вводился хлоридом меди, растворителем являлся этиловый спирт, катализатор гидролиза — соляная кислота.

Суммарное массовое содержание оксидов меди и титана в растворах (золях) сохранялось равным 5 мас.%, при этом изменялось соотношение между  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CuO}$ . Причем содержание оксида меди повышалось от 15 (состав № 1) до 30 (состав № 2) и 45 mol.% (состав № 3), а диоксида титана соответственно уменьшалось от 85 до 70 и 55 mol.%.

Период созревания зольей — 2, 10, 17, 27, 42 day, а сами растворы хранились при комнатной температуре. Контролировали кинематическую вязкость зольей вискозиметром ВПЖ-1.

Двухсторонние покрытия наносились погружением в пленкообразующие растворы образцов флоат-стекла размером  $50 \times 50$  mm и толщиной 4 mm марки М1 по ГОСТ 101–90, вырезанных из одного листа форматом  $3 \times 6$  m. В листовом стекле и изготовленных из него образцах, служащих подложкой композитов, различаются 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. В наших

**Таблица 1.** Свойства покрытий состава (mol.%): 15CuO, 85TiO<sub>2</sub> и композитов, полученных из золь с различной длительностью созревания

Период созревания золя, day	2	10	17	27	42
Фотография покрытия, 100 <sup>×</sup>					
$h_{\text{film}}, \text{Å}$	850	780	770	770	780
$T, \%$	64	60	80	62	62
$R_{\text{average}}, \%$	30	33	15	29	30
$A, \%$	6	7	5	9	8

экспериментах все измерения проводились с „газовой“ стороны.

Скорость извлечения подложки из растворов сохранялась строго постоянной и равной 1 mm/s. После окунания образцы выдерживались на воздухе в течение 1–1.5 h для завершения процессов гидролиза и поликонденсации, испарения растворителя и подсушивания покрытия, затем помещались на 30 min в муфельную печь для закрепления (обжига) пленки при температуре обжига 450°С.

После охлаждения образцов были измерены:

— толщина и показатель преломления пленки методом эллипсометрии на прибор ЛЭФ 3 М1,

— спектральные коэффициенты светопропускания  $T$  и зеркального отражения  $R$  в видимой области с помощью прибора Пульсар.

Потери света  $A$  в композите рассчитывались по выражению

$$A = 100 - T - R. \quad (1)$$

Они включали в себя потери на поглощение и рассеяние в стеклянной подложке и покрытии. Поскольку для получения композитов использованы стеклянные образцы, вырезанные из одного листа стекла, потери света в подложке идентичны, и ими при анализе результатов можно пренебречь.

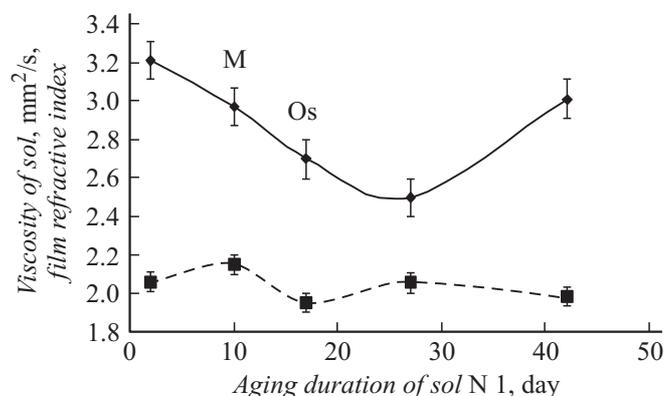
Микроструктура покрытий была исследована на световом микроскопе МИМ с увеличением 100<sup>×</sup>. Все измерения и определения проведены с „газовой“ стороны образцов.

## Обсуждение результатов

Графики изменения кинематической вязкости золя и показателя преломления  $n$  покрытий 1-го состава приведены на рис. 1, а в табл. 1 — некоторые свойства композитов.

Табл. 1 и рис. 1 достаточно наглядно демонстрируют тесную взаимосвязь между такой характеристикой золя, как его вязкость, микроструктурой и показателем преломления покрытий, а также светопропусканием и потерями света в композите.

Созревание золя сопровождается снижением до минимума его вязкости (27 day созревания) и далее — весьма интенсивный рост кинематической вязкости. Известно [3], что кинематическая вязкость зольей пропорцио-



**Рис. 1.** Зависимости от длительности созревания и эксплуатации пленкообразующего раствора его вязкости (верхняя кривая) и показателя преломления одноименных покрытий (нижняя кривая). М — золь визуально мутный, Os — в золе присутствует осадок.

нальна объемной доле дисперсной фазы в них. Чем меньше размер и больше количество коллоидных частиц, тем больше вязкость, и наоборот. При нанесении золя на поверхность стеклянной подложки дисперсная фаза золя укладывается в наноразмерный слой. Этот слой не является полностью монолитным, а обладает некоторой пористостью, зависящей от плотности упаковки частиц дисперсной фазы. Дисперсная фаза чаще всего представляет собой совокупность полидисперсных частиц. Поскольку обжиг композитов производился при невысокой температуре, наиболее мелкие частицы имели шанс расплавиться и войти в матрицу покрытия. Крупные частицы, вероятно, оплавливались частично, оставаясь в пленке в виде включений, наблюдаемых даже в световой микроскоп. Следовательно, изменения микроструктуры, наблюдаемые на микрофотографиях покрытий в табл. 1, в известной мере симбатны трансформациям дисперсной фазы, происходящим в золях.

Анализ кривых на рис. 1 и данных табл. 1 подтверждает это предположение: после 10 day созревания раствор помутнел, что является признаком агломерации частиц, сопровождающейся уменьшением их количества и снижением вязкости золя. Число включений в покрытии заметно снизилось.

Эффективный показатель преломления твердого тела  $n_{\text{эф}}$ , обладающего некоторой пористостью, описывается выражением [6]

$$n_{\text{эф}} = n_1 - \Pi(n_1 - n_3) - (n_2 - n_3) \cdot f(P/P_0), \quad (2)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  — показатели преломления соответственно адсорбированной воды и воздуха,  $f(P/P_0)$  — уравнение изотермы адсорбции в общем виде,  $\Pi$  — пористость.

Показатель преломления покрытия, полученного из золя, созревшего 10 day, оказывается максимальным и равным 2.15. Причиной этого, вероятно, является оптимальный размер дисперсной фазы, соответствующий наиболее плотной упаковке частиц в слой, что подтверждается уменьшением толщины покрытия с 850 до 780 Å.

Коэффициент зеркального отражения твердого материала пропорционален его показателю преломления [7], поэтому в рассматриваемом случае он максимален и равен 33%.

На 17 day созревания частицы дисперсной фазы укрупнились и седиментировали, вязкость золя уменьшилась и в нем появился осадок. Как показывают результаты исследований в [8], осадок состоял преимущественно из медьсодержащего компонента, поскольку по данным рентгенофазового анализа (РФА) в порошках, полученных высушиванием золя, созревшего 2 day, содержание фазы  $\text{TiO}_2$  равно 73, а  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 33 а.у. После 42 day созревания содержание фаз изменилось соответственно до 100 и 20 а.у. Поскольку показатель преломления  $\text{TiO}_2$  существенно больше, чем  $\text{CuO}$ , то после появления осадка значение  $n$  вещества, составляющего скелет слоя, увеличилось.

После появления осадка однородность пленки существенно улучшилась, а размер включений несколько возрос. Показатель преломления покрытия достиг минимального значения, равного 1.96, что, вероятно, объясняется уменьшением плотности упаковки частиц. В соответствии с изложенными выше соображениями показатель преломления вещества, составляющего скелет слоя, возрос, а толщина покрытия практически не изменилась. Понижение показателя преломления сопровождалось закономерным уменьшением коэффициента зеркального отражения композита до 15%.

После появления осадка суммарное массовое содержание оксидов в золе уменьшилось. По результатам исследований в [9] скорость созревания золя увеличивалась с уменьшением концентрации в них пленкообразующих оксидов. В данном случае этому же дополнительно способствовала влага воздуха, поступающая в золь при нанесении покрытий в открытой атмосфере.

Судя по микрофотографии покрытия (табл. 1, 27 day), в растворе произошел следующий этап созревания дисперсной фазы, однако увеличенный размер сформировавшихся псевдосферических частиц привел к понижению объемной доли дисперсной фазы и связанной с ней вязкости золя. Достаточно плотная упаковка частиц и повышенное значение показателя преломления вещества, составляющего скелет слоя, способствовали увеличению значения  $n$  покрытия до 2.05 и коэффициента зеркального отражения композита до 29%.

По мере дальнейшего созревания (вплоть до 42 day) вязкость раствора существенно возросла, что может быть связано с интенсификацией процесса созревания. Число частиц значительно увеличилось при одновременном уменьшении их размера, что отразилось на однородности покрытия, и потери света в композите, вероятней всего за счет рассеяния на включениях, достигли 8%.

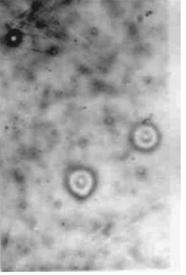
Коэффициент зеркального отражения композита практически не изменился, а показатель преломления покрытия несколько уменьшился, что может быть объяснено снижением плотности упаковки, сопровождающейся незначительным ростом толщины покрытия с 770 до 780 Å.

Резюмируя сказанное выше, можно утверждать, что при длительной эксплуатации золя оптические свойства стеклянных композитов с оксидными наноразмерными покрытиями изменяются в достаточно широком диапазоне, причем эти изменения симбатны трансформациям состояния дисперсной фазы, происходящим в золе при его созревании.

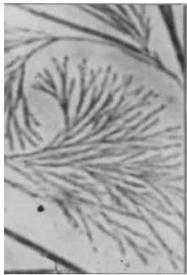
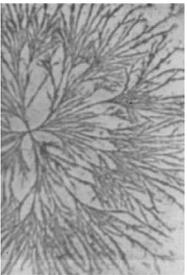
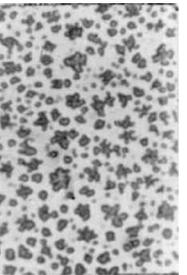
Включения, обнаруженные в покрытиях составов 2 и 3, имеют преимущественно форму дендритов, степень разветвленности которых постепенно уменьшается, приближаясь к псевдосферическим на 42 day созревания золя (табл. 2, 3).

В золе состава 2 агломерация частиц произошла в промежутке между 27 и 42 day созревания, поскольку на 42 day в растворе обнаружен заметный осадок (точка Os на рис. 2).

**Таблица 2.** Свойства покрытий состава (mol.%): 30CuO, 70TiO<sub>2</sub> и композитов, полученных из золей с различной длительностью созревания

Длительность созревания золя, day	2	10	17	27	42
Фотография покрытия, 100 <sup>×</sup>					
$n_{\text{film}}, \text{\AA}$	680	650	710	640	870
$T, \%$	59	60	Нет измерений	59	62
$R_{\text{average}}, \%$	33	33	15	32	27
$A, \%$	8	7	Нет измерений	9	11

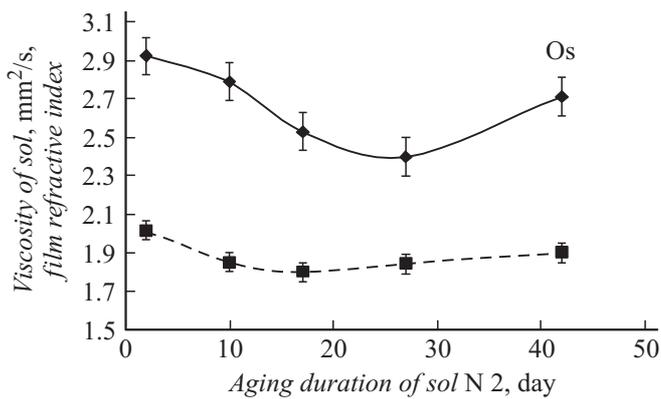
**Таблица 3.** Свойства покрытий состава (mol.%): 45CuO, 55TiO<sub>2</sub> и композитов, полученных из золей с различной длительностью созревания

Период созревания золя, day	2	10	17	27	42
Фотография покрытия, 100 <sup>×</sup>					
$n_{\text{film}}, \text{\AA}$	750	780	890	820	660
$T, \%$	49	49	Нет измерений	53	69
$R_{\text{average}}, \%$	20	14	13	19	22
$A, \%$	31	37	Нет измерений	28	9

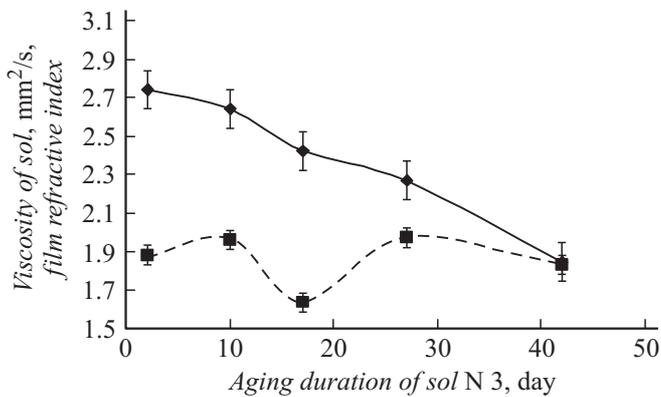
Как и в предыдущем случае, он сформирован преимущественно соединениями меди, поскольку по результатам РФА высушенных золей содержание фазы TiO<sub>2</sub> повысилось с 44 до 60, а CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O уменьшилось от 103 до 30 а.е. Показатель преломления скелета матрицы покрытия значительно увеличился вследствие обогащения высокопреломляющим диоксидом титана. Этим может быть объяснен рост показателя преломления одноименной пленки, однако увеличение измеренного значения толщины до максимального значения 870 Å свидетельствует о низкой плотности упаковки частиц золя в слой покрытия. Дополнительным подтверждением этого факта является рост потерь света в композите до максимального значения, равного 11%.

Коэффициент зеркального отражения композитов достигает максимальных значений (32–33%) при нанесении золя, созревшего 2, 10 и 27 day, что достаточно хорошо коррелирует со значениями показателя преломления одноименных покрытий. Минимальное значение  $n$  пленки, полученной из 17 day раствора, находится в соответствии с низким значением  $R$  композита, равным 15%.

Золь состава 3 сохранял стабильность на всем протяжении эксперимента, следовательно, хлорид меди препятствует агломерационным процессам. Вязкость раствора плавно понижалась (рис. 3), что свидетельствует о постепенном уменьшении объемной доли дисперсной фазы.



**Рис. 2.** Зависимости от длительности созревания и эксплуатации пленкообразующего раствора его вязкости (верхняя кривая) и показателя преломления одноименных покрытий (нижняя кривая). Обозначения: Os — в золе присутствует осадок.



**Рис. 3.** Зависимости от длительности созревания и эксплуатации пленкообразующего раствора его вязкости (верхняя кривая) и показателя преломления одноименных покрытий (нижняя кривая).

Это связано, судя по микрофотографиям одноименных покрытий в табл. 3, с изменением формы частиц дисперсной фазы, выражающейся в уменьшении степени их разветвленности вплоть до „сворачивания“ микродендритов в псевдосферы (табл. 3).

Следует заметить, упаковка дендритовидных частиц в слой идет хуже, чем псевдосферических, и подтверждением этому служит минимальное значение толщины  $h$  пленки, полученной из 42 day раствора с псевдосферической дисперсной фазой (табл. 3).

Значения  $n$  покрытия и  $R$  композита в пределах погрешности пропорциональны, а колебания показателя преломления следует связать со способностью частиц твердой фазы формировать плотно упакованный слой, косвенным свидетельством чего является уменьшение толщины пленки. Обратное явление — минимальное значение  $n$  и максимальное  $h$  — наблюдается у покрытия, полученного из золя, созревшего 17 day.

## Заключение

1. Форма включений в покрытиях и частиц дисперсной фазы в пленкообразующих золях зависит от концентрации оксида меди и длительности созревания зольей, изменяясь от дендритовидной до псевдосферической.

2. Значение  $n$  пленок повышается с увеличением плотности упаковки частиц в слое. При прочих равных условиях косвенной оценкой плотности упаковки может служить увеличение толщины покрытия.

3. Плотность упаковки дендритовидных частиц понижается с увеличением степени их разветвленности и поперечного размера „ветвей“, из которых состоят дендриты.

Таким образом, оптимальный выбор периода созревания золя определяет оптические свойства полученного из него стеклянного композита с наноразмерным покрытием.

## Список литературы

- [1] Аткарская А.Б., Киян В.И. // Стекло и керамика. 1999. № 10. С. 26–29.
- [2] Минько Н.И., Аткарская А.Б., Нарцев В.М. Зольгель технология стекломатериалов и покрытий: Учебно-методическое пособие. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. 28 с.
- [3] Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Лань, 2010. 416 с.
- [4] Аткарская А.Б., Киян В.И. // Стекло и керамика. 1998. № 12. С. 7–10.
- [5] Аткарская А.Б., Мкртычев О.В., Шеманин В.Г. // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 8/2. С. 238–239.
- [6] Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 375 с.
- [7] Цветное оптическое стекло и особые стекла: каталог / Под ред. Г.Т. Петровского. М.: Дом оптики, 1990. 227 с.
- [8] Аткарская А.Б., Зайцева М.И. // Стекло и керамика. 2007. № 12. С. 5–9.
- [9] Аткарская А.Б., Борулько В.И., Попович С.А. // Стекло и керамика. 1995. № 9. С. 10–12.