

## Зависимость оптических свойств композитов с наноразмерными оксидными покрытиями от свойств пленкообразующих зольей. II. Влияние компонентного состава золя

© 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 30 июля 2014 г.)

Рассмотрено влияние компонентного состава золя на оптические характеристики композитов с наноразмерными покрытиями, получаемыми по золь-гель технологии: микроструктуру, показатель преломления и толщину покрытий, коэффициенты отражения, пропускания и потери света в композитах типа стеклянная подложка — наноразмерное оксидное покрытие системы CuO–TiO<sub>2</sub>. Показано, что химический состав прекурсоров оказывает существенное влияние на процессы созревания алказолей, структуру покрытий и оптические характеристики композитов. Высказано предположение, что дисперсная фаза, которая представлена нанотрубками, способствует более плотной укладке частиц в слой, чем псевдосферическая.

Для получения стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями с требуемыми оптическими свойствами в каждом конкретном случае необходим оптимальный выбор компонентного состава алказоля для нанесения покрытий. Как показали предыдущие исследования [1], оптические свойства композитов с наноразмерными оксидными покрытиями, получаемыми по золь-гель технологии, чувствительны к компонентному составу используемого алказоля. Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в [2], и подтверждает полученные ранее результаты.

Целью настоящей работы является установление зависимости оптических характеристик стеклянных композитов с наноразмерным покрытием системы CuO–TiO<sub>2</sub> от химического состава исходных материалов или вида прекурсоров, использованных для изготовления алказоля, а также длительности его созревания.

### Условия эксперимента

Для приготовления пленкообразующих растворов-алказолей — использованы гидролизующиеся соединения тетрабутоксид — ТБТ–Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (составы 1 и 2) или тетраэтоксид Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>–ТЭТ– (состав 3) титана, хлорид (составы 1 и 3) или нитрат (состав 2) двухвалентной меди. Растворителем являлся этиловый спирт, катализаторы гидролиза — соляная или азотная кислота, анион которой идентичен аниону соли меди.

Суммарное массовое содержание оксидов меди и титана в растворах сохранялось равным 5 wt.%, соотношение между TiO<sub>2</sub> и CuO постоянно: 30 mol.% CuO — 70 mol.% TiO<sub>2</sub>.

Остальные условия экспериментов полностью идентичны приведенным в [2].

### Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты измерений и фотографии покрытий изученных алказолей и композитов. Для всех образцов, как и в [2], измерялись: кинематическая вязкость алказоля  $n_{sol}$  вискозиметром ВПЖ-1, показатель преломления  $n_{film}$  и толщина покрытия  $h_{film}$  лазерным эллипсометром ЛЭФ-3М-1, пропускание света  $T$ , % и коэффициент зеркального отражения  $R$ , % в видимой области спектрофотометром СФ-56 с приставкой зеркального отражения.

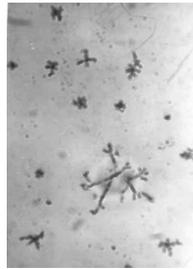
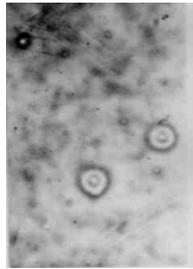
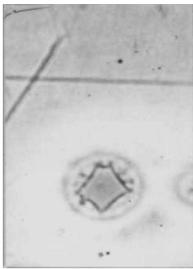
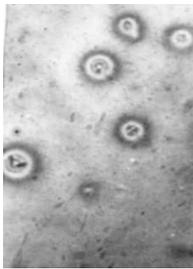
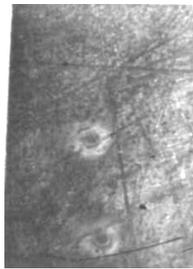
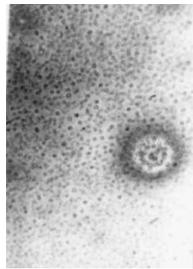
Из табл. 1 следует, что изменение вязкости всех растворов во времени идентично: ее значение достигает минимума на 27 days созревания: 2.34–2.40–2.44 mm<sup>2</sup>/s у зольей состава 2, 1 и 3 соответственно и далее повышается до 2.58–2.65–2.71 у растворов состава 2, 3 и 1.

Химический состав прекурсоров оказывает существенное влияние на процессы созревания и агломерации алказолей. Так, золь состава 2 (с нитратом меди) сохраняет прозрачность в течение всего эксперимента, тетрабутоксид (золь состава 2) по сравнению с тетраэтоксидом титана (золь состава 3) способствует замедлению агломерационных процессов, поскольку отчетливый осадок в растворе состава 3 появляется на 27 days созревания, а золь состава 1 в этот период еще сохраняет прозрачность.

Кинетика процессов созревания и агломерации, протекающих в алказолях, оказывает определяющее влияние на однородность покрытий и оптические свойства композитов. Так, использование нитрата меди улучшает, а ТЭТ ухудшает однородность пленок (табл. 1, 2).

При гидролизе алкоксидов титана образуются: этиловый спирт — при гидролизе ТЭТ и бутиловый спирт — при гидролизе ТБТ. Следовательно, золь состава 1

**Таблица 1.** Свойства алказолей, покрытий и композитов, полученных из растворов всех составов с различной длительностью созревания.

Длительность созревания золя, days	2	10	17	27	42
Алказоль 1 состава, прекурсоры: тетрабутоксид титана, хлорид меди					
Фотография покрытия, 100 <sup>x</sup>					
$\eta_{sol}, \text{mm}^2/\text{s}$	2.92	2.79	2.53	2.40	2.71(sed-осадок)
$n_{film}$	2.06	2.15	1.96	2.06	1.99
$h_{film}, \text{nm}$	68.0	65.0	71.0	64.0	87.0
$T_{average}, \%$	59	60	—	59	62
$R_{max}, \%$	34.4	36.2	28.6	35.1	29.4
$A_{average}, \%$	8	7	—	9	11
Алказоль 2 состава, прекурсоры: тетрабутоксид титана, нитрат меди					
Фотография покрытия, 100 <sup>x</sup>					
$\eta_{sol}, \text{mm}^2/\text{s}$	2.87	2.72	2.49	2.34	2.67
$n_{film}$	1.78	1.96	1.64	1.97	1.83
$h_{film}, \text{nm}$	80.8	82.3	82.8	76.5	86.8
$T_{average}, \%$	65.1	67.6	79.1	66.1	68
$R_{max}, \%$	18.1	32.1	15.3	28.4	21.2
$A_{average}, \%$	14.5	9.1	10.4	9.8	11.7

помимо этанола будет содержать также некоторое количество бутилового спирта, образовавшегося при гидролизе прекурсора титана. Судя по [3], растворимость хлорида меди в при 20°C равна: в этаноле 33.3–35.7%, в бутаноле 15.3%. Следовательно, в алказоле состава 3 растворится и при последующей сушке и обжиге выделится больше хлорида меди, который, судя по результатам предыдущих исследований [4], является причиной появления включений в виде разветвленных нанотрубок (дендритовидных кристаллов). Это подтвер-

ждается и результатами РФА: содержание  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в порошках, полученных высушиванием с последующей термообработкой до 800°C растворов состава 1 и 3, равно 25 а.е. и 150 а.е. соответственно.

Показатель преломления композитов с покрытиями состава 1 несколько больше, чем состава 3, что можно объяснить лучшей однородностью пленки и большим содержанием высокопреломляющего компонента  $\text{TiO}_2$  в порошке состава 1, термообработанном до 800°C: 248 а.е. против 168 а.е. в порошке состава 3.

Таблица 1 (продолжение)

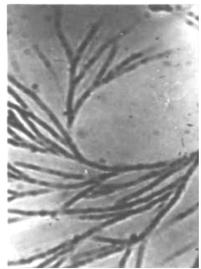
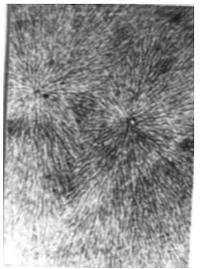
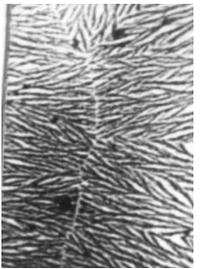
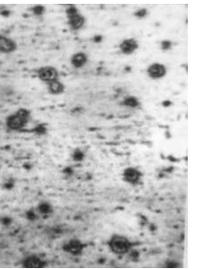
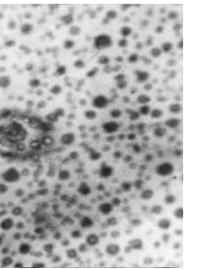
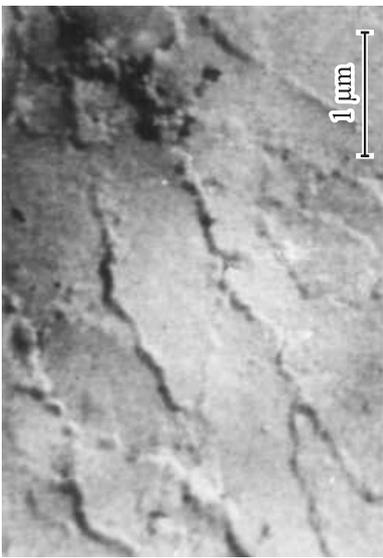
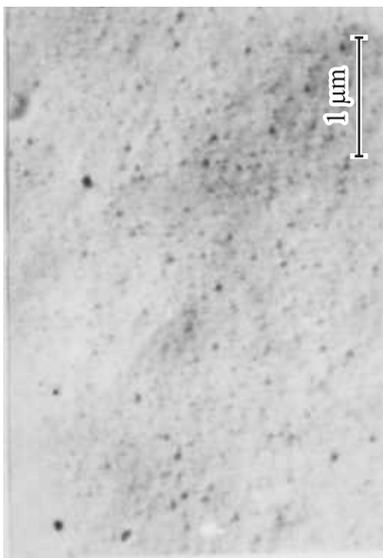
Длительность созревания золя, days	2	10	17	27	42
Алказоль 3 состава, прекурсоры: тетрабутоксид титана, хлорид меди					
Фотография покрытия, 100 <sup>x</sup>					
$\eta_{sol}, \text{mm}^2/\text{s}$	2.96	2.73	2.48	2.44 (sed-осадок)	2.67 (sed-осадок)
$n_{film}$	1.96	1.88	1.84	1.88	1.92
$h_{film}, \text{nm}$	47.5	72.6	57.2	56.9	50.3
$T_{average}, \%$	63.7	58.9	–	61.4	59.4
$R_{max}, \%$	33.4	22.7	22.2	28.8	28.9
$A_{average}, \%$	10.1	25.5	–	16.4	15.1

Таблица 2. Микрофотографии покрытий, увеличение 10 000 крат

№ состава		
1	2	3
Микрофотографии покрытий, полученных из золь, созревавших 2 days		
		

Что касается алкозоля состава 2, показатель преломления получаемых из него покрытий на 10 и 27 days созревания несколько выше, чем у пленок из алкозоля состава 3. Судя по данным табл. 1, это коррелирует с исчезновением нанотрубок и повышением однородности

покрытий. В остальные периоды значение  $n_{film}$  минимально.

Эффективный показатель преломления  $n_{eff}$  тонкой пленки, представляющей собой твердое тело, обладающее некоторой пористостью, описывается выражени-

ем [5]

$$n_{\text{eff}} = n_1 - \Pi(n_1 - n_3) - (n_2 - n_3) * f(P/P_0), \quad (1)$$

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

Как показали предыдущие исследования [6], пористость покрытий определяется плотностью упаковки частиц дисперсной фазы в слой и тесно связана с формой и размером дисперсной фазы. Поэтому при одинаковом содержании пленкообразующих оксидов и идентичной скорости нанесения толщина может служить количественной характеристикой уровня пористости покрытия.

Графики, демонстрирующие зависимость толщины покрытий от кинематической вязкости алказолой, приведены на рис. 1. Однако значение величины кинематической вязкости пропорционально объемной доле дисперсной фазы и не учитывает форму дисперсной фазы. Поэтому можно лишь констатировать тенденцию к повышению толщины с ростом вязкости алказоля составов 1 и 2 и понижению — у пленки состава 3.

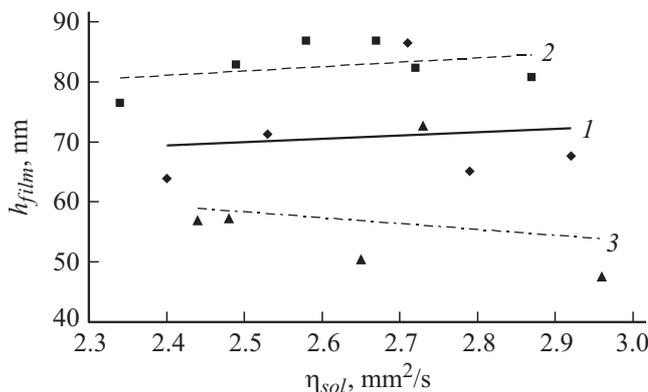


Рис. 1. Зависимость толщины покрытий от кинематической вязкости золь-гелей. Цифры у каждого графика — номер состава.

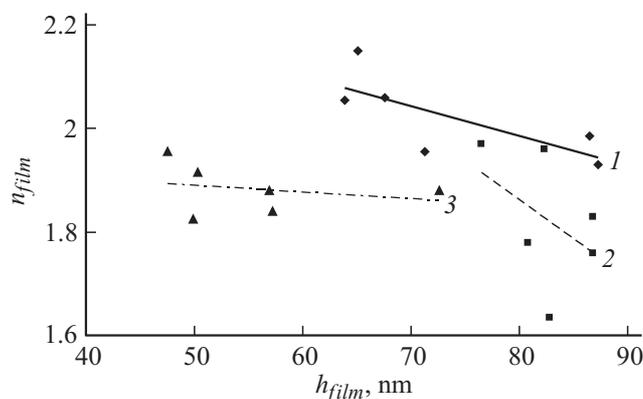


Рис. 2. Зависимость показателя преломления покрытий от их толщины. Цифры у каждого графика — номер состава.

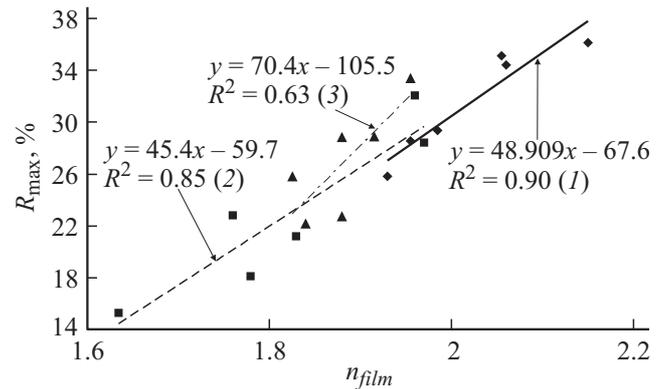


Рис. 3. Зависимость максимального значения коэффициента зеркального отражения композита от показателя преломления покрытий от их толщины. Цифры у каждого графика — номер состава.

Уменьшение толщины способствует росту показателя преломления (рис. 2), что с достаточной долей вероятности можно объяснить уплотнением материала покрытий.

Можно предположить, что дисперсная фаза, представленная нанотрубками, способствует более плотной упаковке частиц в слой, чем дисперсная фаза, форма которой псевдосферическая. Это предположение подтверждается максимальным значением  $h_{\text{film}}$  покрытия состава 1 (табл. 1), полученного из золя, созревавшего 42 days, и все пленки состава 2, структура которых имеет преимущественно псевдосферические включения.

Пропускание света в видимой области зависит от степени однородности материала покрытия, поэтому композиты с покрытиями состава 2 имеют большее значение  $T_{\text{average}}$  (табл. 1).

Рис. 3 демонстрирует существование надежной прямо пропорциональной зависимости между показателем преломления и максимальным значением коэффициента отражения композитов, что находится в соответствии с выражением [7], связывающим показатель преломления  $n$  и коэффициент отражения  $R$  прозрачных материалов,

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}. \quad (2)$$

## Заключение

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Химический состав прекурсоров оказывает существенное влияние на процессы созревания алказолой и оптические характеристики композитов с золь-гель покрытиями идентичного состава.

2. Использование нитрата меди вместо хлорида меди улучшает, а тетраэтоксид вместо тетрабутоксид титана ухудшает однородность пленок, что связано с различной растворимостью хлорида меди в этаноле и бутаноле.

3. Показатель преломления композитов с покрытиями на основе тетрабутоксид титана несколько выше, чем на основе тетраэтоксид титана.

4. Уменьшение толщины покрытия способствует росту его показателя преломления.

5. Высказано предположение, что дисперсная фаза, форма которой представлена нанотрубками, имеет более плотную упаковку частиц в слой, чем псевдосферическая.

6. Обнаружено существование надежной линейной зависимости между показателем преломления покрытий и максимальным значением коэффициента отражения композитов.

## Список литературы

- [1] *Аткарская А.Б.* // Стекло и керамика. 1996. № 11. С. 11–14.
- [2] *Шеманин В.Г., Аткарская А.Б.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 10. С. 95–99.
- [3] Справочник по растворимости. Т. 1. Бинарные системы. Отв. ред. В.В. Кафаров. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
- [4] *Аткарская А.Б., Борулько В.И., Попович С.А., Гойхман В.Ю.* / Труды Украинского института стекла. Ежегодный сборник. Константиновка, 1996. С. 92–104.
- [5] *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 375 с.
- [6] *Аткарская А.Б., Мкртычев О.В., Шеманин В.Г.* / Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 8.2. С. 238–239.
- [7] Физико-химические основы производства оптического стекла / Под ред. Л.И. Демкиной. Л.: Химия, 1976. 455 с.