

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОПЛЕНОК СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

© 2011 г. А. Б. Аткарская, доктор техн. наук; П. В. Чартий, канд. физ.-мат. наук;
В. Г. Шеманин, доктор физ.-мат. наук

Новороссийский политехнический институт Кубанского государственного технологического университета, г. Новороссийск, Краснодарский край

E-mail: atkarsk06@mail.ru

Изучено влияние некоторых технологических параметров (основной и примесный состав пленки и исходных материалов, температурно-временные условия синтеза) на оптические и прочностные характеристики нанопленок идентичного оксидного состава 20 мол% Bi_2O_3 , 25 мол% Fe_2O_3 , 55 мол% TiO_2 , нанесенных на стеклянные подложки золь-гель методом. Показана высокая чувствительность свойств нанопленок к перечисленным параметрам технологического процесса.

Ключевые слова: нанопленка, золь-гель метод, технологические параметры, оптические и прочностные характеристики, воспроизводимость свойств.

Коды OCIS: 160.4236, 160.4760, 160

Поступила в редакцию 07.09.2010

Модифицирование поверхности традиционных материалов тонкими пленками позволяет значительно расширить области их применения.

В частности, для повышения в 3–10 раз прочности “мягких” токопроводящих пленок, оптических кристаллов и керамики, прозрачных в инфракрасной области спектра, предложено обрабатывать их поверхность нанотрубками [1]. Покрытия, наносимые из растворов, содержащих MgO , эффективно защищают поверхность стеклянных подложек [2]. Авторами настоящей работы установлено, что основные функциональные характеристики покрытий (однородность и прозрачность) весьма чувствительны к таким технологическим параметрам, как концентрация раствора по основному компоненту, его pH и примесный состав.

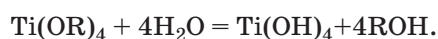
Целью настоящей работы является оценка взаимосвязи оптических (показатель преломления n и коэффициент зеркального отражения R) и механических (микротвердость H) характеристик стекла, модифицированного нанопленками, наносимыми из золь-гелей, с некоторыми основными технологическими параметрами, включающими основной и примесный состав пленки, химический состав исходных

материалов, температурно-временные условия синтеза.

По мнению А.М. Глезера [3], аморфное состояние идентично нанокристаллическому, поэтому, на взгляд авторов настоящей статьи, вполне можно провести параллель между наноматериалом и стеклом, которое также относится к аморфным телам [4, С. 33], и с известной долей вероятности можно предположить, что при производстве наноматериалов следует как минимум учитывать те же параметры, что и в технологии стекла.

В рамках настоящей работы трехкомпонентную пленку оксидного состава 20 мол% Bi_2O_3 , 25 мол% Fe_2O_3 , 55 мол% TiO_2 [5] наносили на поверхность стеклянной подложки по золь-гель технологии извлечением с фиксированной постоянной скоростью 1 или 6 мм/с из пленкообразующего раствора [6].

Для приготовления раствора использовали хлориды висмута и железа и алкоксиды титана – тетраэтоксид (ТЭТ) – $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ или тетрабутоксид (ТБТ) – $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ титана. В присутствии кислотного катализатора, анион которого идентичен аниону солей, использованных для введения оксидов висмута и железа, т. е. HCl , алкоксид гидролизует по схеме



Растворителем являлся 96% технический этанол. Суммарное массовое содержание пленкообразующих оксидов $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (по синтезу) равнялось 2, 2,5% или 5%. После нанесения покрытие закрепляли на подложке путем термообработки в печи с силитовыми нагревателями при заданном и строго фиксированном температурно-временном режиме, точность регулировки температуры в печи $\pm 2^\circ\text{C}$. Полученное изделие называется композитом. Принятые технологические режимы обеспечивали толщину покрытия от 30 до 50 нм.

Показатель преломления пленки определяли методом эллипсометрии, коэффициент отражения – с помощью спектрофотометра, снабженного приставкой для измерения зеркального отражения, микротвердость – методом вдавливания алмазной пирамиды. Диффузионные явления на границе раздела покрытие–подложка исследовали методом вторичной ионной масс-спектрографии, микроструктуру нанопленки – методом электронной микроскопии и фазовые превращения в наноматериале – методом рентгенофазового анализа (РФА).

В таблице приведены режимы получения композита стекло–пленка, указаны технологические параметры, свойства и представлены микрофотографии, демонстрирующие изменение микроструктуры нанопокртия.

Очевидно, влияние состава сырья в нанотехнологиях выражено неизмеримо больше, нежели в традиционных (режим 1 и 2). Замена ТЭТ на ТБТ коренным образом изменила структуру нанопленки, сделав ее более однородной и регулярной. Это положительно отразилось на физических и механических свойствах композита.

Отметим, что при этом изменяются не только форма и размер структурообразующих элементов, но, вероятно, и их качественный и количественный фазовый состав. В пользу этого свидетельствуют результаты РФА порошков, полученных в идентичных условиях из зольей 1 и 2, соответственно (усл. ед.): V_2O_5 – 78, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 9 и V_2O_5 – 66, FeOCl_2 – 32, TiO_2 – следы.

Температура обжига композита с целью закрепления пленки влияет весьма неоднозначно (режимы 2–4): достаточно хаотичная структура при 350°C сменяется четко выраженной, жгутообразной при 450°C и трансформируется в регулярную зернистую при 550°C . Можно предположить, что неравновесные нанопленки

в известной мере подчиняются законам, распространяющимся на макро- и микросреды, получаемые в равновесных условиях, когда структура и свойства материала во многом определяются составом его фаз, а состав, в свою очередь, тесно связан с диаграммой равновесия соответствующей системы. Пока эти процессы неизвестны, точно прогнозировать изменение показателя преломления нанопленок не представляется возможным.

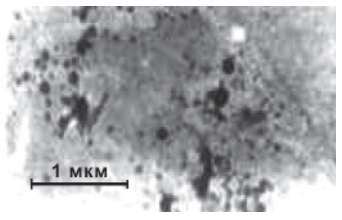
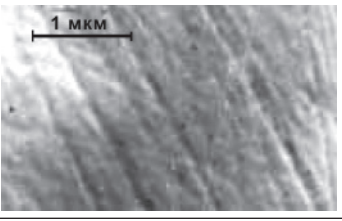

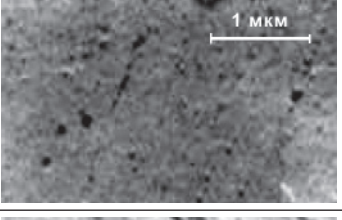
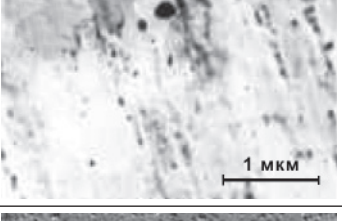
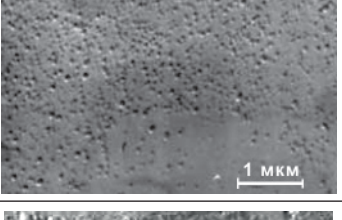
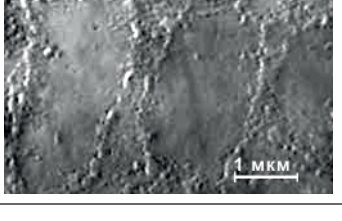
В рассмотренном случае значение n понижается при изменении температуры в последовательности перехода 350 – 550 – 450°C . Рост коэффициента отражения (в рамках работы рассмотрена зеркальная составляющая) наблюдается при переходе 450 – 350 – 550°C и достаточно хорошо связан с усилением регулярности микроструктуры и уменьшением размера структурных единиц в покрытии.

Режимы 6–8 в целом призваны прокомментировать ту же проблему влияния термообработки на свойства нанопленок. Как и в предыдущем случае, микроструктура и свойства изменяются неоднозначно, однако, как демонстрируют позиции 6–8, эти трансформации связаны не только с температурой (и предположительно диаграммой состояния оксидной системы, в которой получена пленка), но также проникновением компонентов из материала подложки (листовое натрий–кальций–силикатное стекло), на которую нанесена пленка.

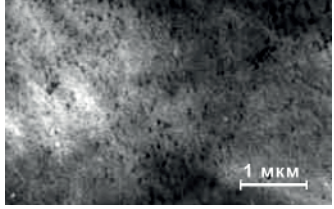
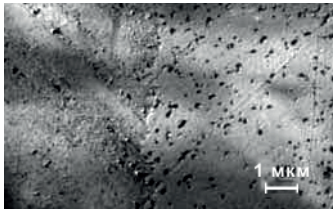
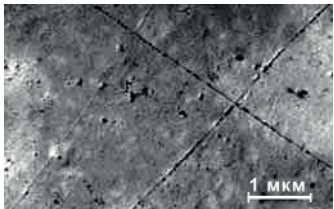
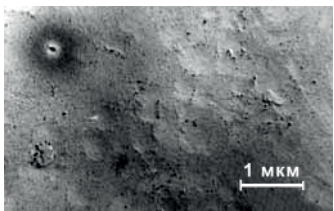
Сокращение длительности температурного воздействия (позиции 8 и 9) улучшают однородность микроструктуры нанопленки как минимум по причине снижения концентрации чужеродных компонентов, проникающих из подложки. Не последнюю роль может играть также и сам факт уменьшения продолжительности обжига, особенно если температура близка к температуре кристаллизации конкретного состава. В позициях 8 и 9 незначительное улучшение физических и механических свойств композитов является следствием усиления однородности структуры нанопленки. Идентичная закономерность обнаружена и в позициях 2–4 в отношении коэффициента отражения.

Длительность хранения зольей перед нанесением на подложку ощутима и не всегда положительно влияет на микроструктуру и свойства композитов (позиции 2 и 5). Причина, на взгляд авторов, связана с астабилизацией раствора и фазовыми изменениями в нем. Подтверждением служат результаты РФА порошков, полученных в идентичных условиях из зольей 2 и 5,

Условия синтеза и свойства нанопленок

№	Алюксид титана	Скорость нанесения, мм/с	Суммарное содержание оксидов в золе, масс. %	Возраст золя, сут	Режим термообработки, температура, °С, продолжительность, мин	$\Sigma(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SiO}_2)$ в пленке, мол %	Свойства			Микрофотографии
							n	$R, \%$	$H, \text{МПа}$	
1	ТЭТ	1	2,5	2	450–30	—	2,130	32,1	6376	
2	ТВТ	то же	то же	то же	то же	—	2,175	35,0	6724	
3	то же	то же	то же	то же	350–30	—	2,090	39,7	—	
4	то же	то же	то же	то же	550–30	—	2,155	40,7	6662	
5	то же	то же	то же	10	450–30	—	2,040	32,7	6976	
6	ТЭТ	то же	то же	2	350–60	32,7	2,055	29,7	6606	
7	то же	то же	то же	то же	450-60	21,3	2,185	35,4	6648	

Продолжение таблицы

№	Алюксид титана	Скорость нанесения, мм/с	Суммарное содержание оксидов в золе, масс. %	Возраст золя, сут	Режим термообработки, температура, °С, продолжительность, мин	$\Sigma(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SiO}_2)$ в пленке, мол %	Свойства			Микрофотографии
							n	$R, \%$	$H, \text{МПа}$	
8	то же	то же	то же	то же	550–60	17,5	2,105	33,3	6320	
9	то же	то же	то же	то же	550–30	15,2	2,100	33,7	6942	
10	то же	6	2	то же	450–30	—	2,230	40,9	7307	
11	то же	6	5	то же	то же	—	2,060	34,2	6556	

соответственно (усл. ед.): BiOCl – 66, FeOCl_2 – 32, TiO_2 – следы и BiOCl – 56, TiO_2 – следы. Одновременно золь, хранившийся 10 суток (позиция 5), при нанесении формирует нанопленку с “размытой”, менее четкой микроструктурой, нежели обнаруживается в покрытии, полученном из идентичного по составу раствора, хранившегося 2 суток (позиция 2). Это способствует ухудшению оптических свойств.

Однозначное ухудшение микроструктуры нанопленки с ростом концентрации наносимого золя (позиции 10 и 11) хорошо коррелирует со снижением показателя преломления и коэффициента отражения композита.

Изложенный в настоящей статье материал в достаточной мере подтверждает высокую чувствительность свойств нанопокровтий к технологическим параметрам при их изготовлении, поскольку критерием воспроизводимости свойств является стабилизация моодисперсности кластеров, ответственная за “консервацию” структуры покрытий.

Необходимость стабилизации этих параметров очевидна, однако остаются открытыми вопросы, связанные с установлением допусков колебаний температуры, продолжительности процесса обжига композита, основного и примесного состава подложки и исходных мате-

риалов для приготовления растворов, а также шероховатости поверхности подложки, состава атмосферы, в которой происходит процесс нанесения пленки и обжига композита, влажности и атмосферного давления окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Дукельский К.В., Евстропьев С.К. Формирование наноразмерных MgO-покрытий на поверхности стекла // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 1. С. 58–64.
3. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.
4. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Демкиной Л.И. Л.: Химия, 1976. 455 с.
5. Аткарская А.Б., Борулько В.И., Гойхман В.Ю. Теплоотражающее покрытие для стекла // А.с. №1799856. Бюл. изобр. 1993. № 9. С. 157.
6. Аткарская А.Б., Киян В.И. Причины, влияющие на свойства золь-гель пленок // Стекло и керамика. 1999. № 10. С. 26–29.