

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СОЗРЕВАНИЯ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАЭТОКСИТИТАНА, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОСЛЕДНИХ

© 2012 г. А. А. Гуров, канд. хим. наук; П. В. Слитиков, канд. хим. наук

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва

E-mail: pavlasiy@mail.ru

Установлено, что максимальные значения коэффициента отражения однослойных интерференционных светоделительных покрытий достигаются в случае использования для их нанесения свежеприготовленных спиртовых растворов тетраэтоксититана с продолжительностью созревания (выдержки) около 3 часов. Применение последних для изготовления многослойных покрытий позволяет достичь больших значений коэффициента отражения нанесением меньшего количества слоев. На основании обнаруженного факта был разработан способ изготовления интерференционных покрытий.

**Ключевые слова:** тетраэтоксититан, интерференционные светоделительные покрытия, коэффициент отражения, время созревания (выдержки).

Коды OCIS: 120.0120, 120.2440, 120.5700, 160.4890

Поступила в редакцию 07.07.2011

По сравнению с физическим (вакуумным) нанесением многослойных покрытий химический метод обладает целым рядом преимуществ, как, например, простотой и дешевизной ввиду отсутствия сложного дорогостоящего оборудования, высокой механической прочностью и термостабильностью этих покрытий, их устойчивостью к химическим и атмосферным воздействиям, возможностью получения из большого ряда соединений (неорганические соли, хлорсиланы, алкоксисоединения, кремний- и фторорганические полимеры и др.). Наибольшее применение в качестве пленкообразующих веществ в этом методе получили алкоксисоединения элементов III–V групп периодической системы [1–5]. Особая роль среди них принадлежит тетраэтоксититану  $Ti(OEt)_4$  (ТЭТ). Свойства последнего достаточно хорошо изучены, однако целый ряд вопросов, связанный с поведением его спиртовых, а точнее водосодержащих спиртовых растворов, остается открытым. Последние представляют собой многокомпонентные системы, на свойства которых влияют такие факторы, как температура, влажность, длительность выдержки (созревания) – время, прошедшее с момента приготовления раствора до момента нанесения пленки. В данной работе исследовано влияние последнего фактора на оптические свойства

тонких прозрачных покрытий, получаемых из этих растворов.

### Методика эксперимента

Для изготовления многослойных интерференционных светоделительных покрытий использовали такие алкоксисоединения, как тетраэтоксититан и тетраэтоксисилан (ТЭС), причем первый для нанесения слоев нечетного ряда (1, 3, 5 и т. д.), второй – четного (2, 4, 6 и т. д.). Для приготовления водноспиртового раствора использовался промышленно выпускаемый ТЭТ, предварительно очищенный. ТЭТ термостатировался при температуре +70 °С в течение 30 мин, затем охлаждался до комнатной температуры и далее уже готовились его 6 мас% растворы в 99,5 мас% этиловом спирте. Для предотвращения выпадения геля титановой кислоты в приготовленные растворы вводили концентрированную соляную кислоту ( $\rho = 1,190$  г/мл) в количестве 0,3 об%. После этого растворы ТЭТ выдерживались в комнатных условиях в течение от 1 ч до 2 сут. Для нанесения четных слоев (2, 4, 6 и т. д.) использовались 10 мас% растворы ТЭС в 95 мас% этаноле. Время их выдерживания в комнатных условиях составляло одну неделю. Концентрации и растворов ТЭТ, и рас-

творов ТЭС подбирались экспериментально, исходя из заданной спектральной области.

Слои наносились на станке СП-150У на плоскопараллельные пластины из стекла марки К8 размером 50×50 мм в помещении с температурой воздуха  $20 \pm 2$  °С и относительной его влажностью  $55 \pm 5\%$ . Скорость вращения пластин, подобранная опытным путем, составляла 1000 об/мин. Количество нанесенных слоев варьировалось от 1 до 9. После нанесения каждого слоя пластины подвергались термической обработке в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 300 °С. Скорость их нагрева и охлаждения не превышала 3 град/мин. Из сушильного шкафа пластины извлекались при температуре не выше 50 °С. Спектральные характеристики полученных таким образом покрытий регистрировались на спектрофотометре по стандартной методике.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости коэффициента отражения  $R$  от длины волны  $\lambda$  однослойных интерференционных покрытий, полученных из спиртовых растворов ТЭТ с различной длительностью их созревания (выдержки). Видно, что зависимости  $R = f(\lambda)$  представляют собой кривые, проходящие че-

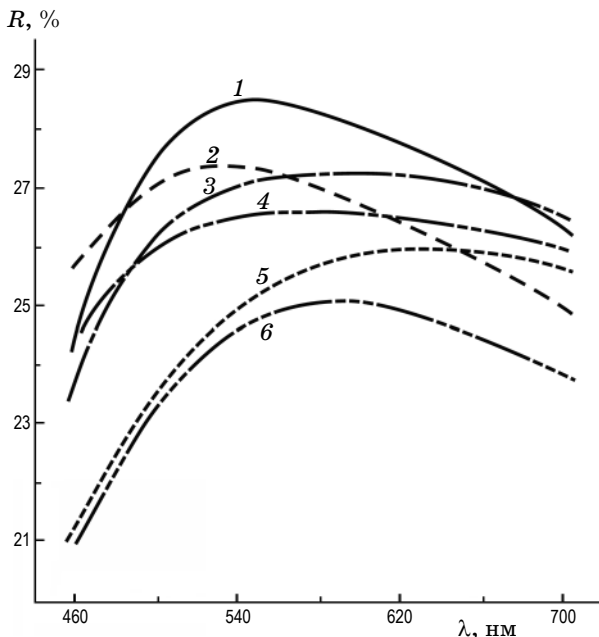


Рис. 1. Зависимости коэффициента отражения однослойных интерференционных покрытий от длины волны, полученных из спиртовых растворов ТЭТ с продолжительностью созревания, ч: 1 – 3, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 1, 5 – 24, 6 – 48.

рез максимум. Положение последнего и значение в нем коэффициента отражения (максимального его значения)  $R_{\max}$  определяются продолжительностью созревания растворов ТЭТ. Анализ представленных на рис. 1 данных показывает, что спиртовые растворы ТЭТ достаточно быстро (спустя всего 1 ч после своего приготовления, кривая 4) становятся пригодными для нанесения светоделительных покрытий. При этом наибольшие значения коэффициента отражения наблюдаются лишь для растворов со временем созревания 3 ч. Положение максимума в этом случае отвечает длине волны 540 нм. Значение коэффициента отражения в нем составляет около 29%. Увеличение времени созревания растворов ТЭТ до  $> 3$  ч приводит к смещению положения максимума зависимости  $R = f(\lambda)$  в длинноволновую область спектра (рис. 1) и к снижению коэффициента отражения, в том числе и его максимального значения (рис. 2).

Первое явление обусловлено увеличением оптической толщины покрытия  $h$ , которая в общем случае зависит от скорости вращения и размера детали, концентрации пленкообразующих растворов, условий нанесения покрытия (температуры и влажности воздуха) и др. Длина волны, соответствующая максимальному отражению,  $\lambda_{\max}$  связана с оптической толщиной покрытия  $h$  соотношением

$$\lambda_{\max} = 4nh,$$

где  $n$  – число слоев. Рассчитанная по этому уравнению оптическая толщина покрытия,

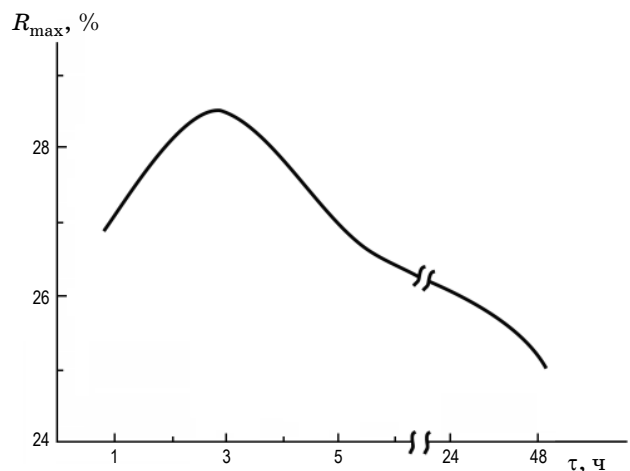
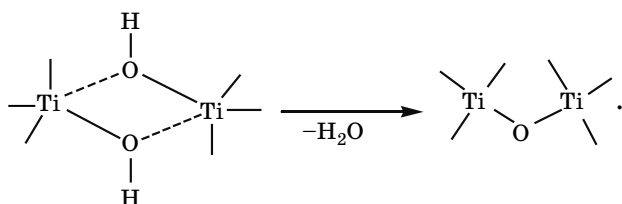


Рис. 2. Зависимость максимального коэффициента отражения однослойных интерференционных покрытий от длительности созревания  $\tau$  спиртовых растворов ТЭТ.

полученного из раствора ТЭТ с продолжительностью созревания 3 ч, равна  $h = 540/4 = 135$  нм.

Влияние длительности созревания растворов ТЭТ на оптическую толщину светоделительных покрытий, при прочих одинаковых условиях, связано с процессами сольватации, гидролиза и поликонденсации, протекающими в этих растворах при их созревании. В работах [6–9] отмечено, что в процессе созревания растворов образуются вследствие сольватации смешанные соединения ТЭТ, растворителя (этанола) и соляной кислоты. Эти соединения склонны к ассоциации посредством водородных связей. Одновременно при этом протекает и процесс гидролиза, приводящий к образованию гидролизированных ассоциатов. Последние, ввиду наличия гидроксильных групп, склонны к поликонденсации, что подтверждается увеличением во времени вязкости выдерживаемых растворов. Поликонденсация сопровождается оксольацией связей с образованием оксомостиков



Оба процесса – поликонденсация и оксольация – приводят к образованию более крупных, по сравнению с исходными, частиц. Вследствие этого, при одних и тех же условиях нанесения покрытий, их оптическая толщина возрастает с увеличением времени созревания растворов. Так, для растворов, выдержанных в течение 6 ч, она составляет 145 нм, а для растворов со временем выдержки 48 ч уже 160 нм. Поскольку оптическая толщина покрытий, полученных из растворов ТЭТ, выдержанных в течение 3 ч, меньше и составляет 135 нм, то, по-видимому, степень ассоциации в таких растворах невысока, и в них преобладают гидролизированные полимерные частицы преимущественно с оловыми мостиками. В растворах же со временем созревания более 3 ч доминирующую роль играют уже, вероятно, процессы оксольации, приводящие к образованию крупных частиц, сконденсированных посредством оксо-связей.

Снижение коэффициента отражения для покрытий, нанесенных с использованием растворов ТЭТ с длительностью созревания более 3 ч, объясняется следующим. Известно, что

коэффициент отражения света определяется значением показателя преломления нанесенного покрытия. При этом, чем больше разница в значениях показателей преломления покрытия и подложки (субстрата), тем выше и коэффициент отражения. Значения последнего зависят от свойств самого покрытия: его плотности, твердости и структуры. Свойства же покрытия, в свою очередь, определяются указанными ранее процессами, протекающими в растворах ТЭТ при их созревании. Так, например, поликонденсация и оксольация способствуют увеличению твердости и плотности покрытия. Таким образом, максимальное значение коэффициента отражения можно соотнести с максимальным значением показателя преломления покрытия. Полученные результаты показывают, что наибольшее значение показателя преломления однослойного покрытия достигается при продолжительности созревания растворов ТЭТ около 3 ч. В этой связи, для нанесения многослойных интерференционных светоделительных покрытий использовались спиртовые растворы ТЭТ именно с такой длительностью созревания. Были изготовлены трех-, пяти-, семи- и девятислойные светоделительные покрытия. Зависимости коэффициента отражения  $R$  от длины волны  $\lambda$  для них приведены на рис. 3. Видно, что с увеличением количества слоев светоотражающие способности покрытий уве-

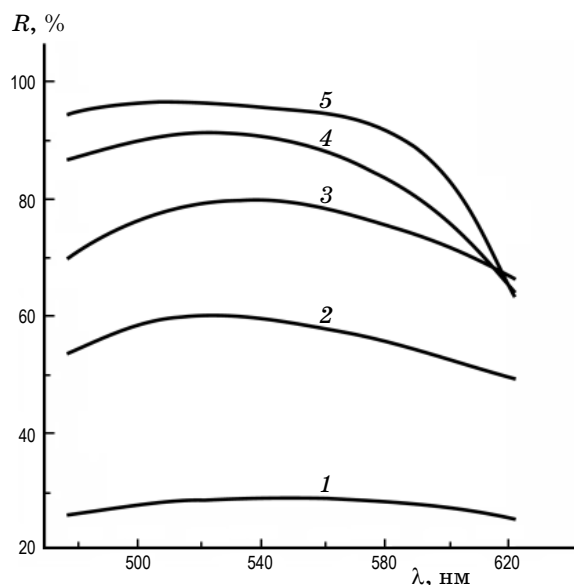


Рис. 3. Зависимости коэффициента отражения от длины волны одно-(1), трех-(2), пяти-(3), семи-(4) и девятислойных (5) интерференционных покрытий, полученных из спиртовых растворов ТЭС и ТЭТ (у последних с временем созревания 3 ч).

личиваются и у девятислойного значение коэффициента отражения в максимуме достигает 96% (кривая 5). При сравнении полученных максимальных значений коэффициента отражения покрытий с рассчитанными теоретически, оказалось, что они приблизительно соответствуют значениям показателя преломления слоев оксида титана состава  $TiO_2$ . Такие значения достигаются лишь при использовании для нанесения покрытий свежеприготовленных спиртовых растворов ТЭТ со временем созревания около 3 ч. На основе результатов эксперимента был разработан способ изготовления интерференционных покрытий, на который получено авторское свидетельство [5].

## Выводы

Спиртовые растворы ТЭТ созревают достаточно быстро и спустя 1 ч с момента своего приготовления уже пригодны для нанесения интерференционных светоделительных покрытий. Максимальные значения коэффициента отражения покрытий достигаются при использовании свежеприготовленных спиртовых растворов ТЭТ, выдержанных около 3 ч при температуре  $20 \pm 2$  °С.

Применение растворов ТЭТ с длительностью созревания более 3 ч приводит к снижению коэффициента отражения у покрытия и увеличению его оптической толщины.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Суйковская Н.В., Загоскина В.Г. Ахроматические просветляющие покрытия для высокопреломляющих стекол // ОМП. 1980. № 5. С. 32–35.
2. Круглова А.В., Кулешов А.П., Кузнецов А.Я. Просветляющие покрытия на деталях сложной формы // ОМП. 1980. № 3. С. 55–57.
3. Грибов Б.Г., Бараненков И.В., Петров В.Н., Кощиченко А.В., Козыркин Б.И. Получение оптических покрытий методом химического осаждения из газовой фазы // ОМП. 1986. № 5. С. 47–56.
4. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 200 с.
5. Гуров А.А., Ивлева Н.А., Фадеева Л.М., Рысин В.П. Способ изготовления интерференционных покрытий // А.с. № 1582165. Бюл. изобр. 1990. № 28. С. 202.
6. Гуров А.А., Синегрибова О.А., Богородский О.В. Поведение титана в азотнокислых растворах // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1982. В. 125. С. 68–71.
7. Синегрибова О.А., Гуров А.А. Некоторые свойства Zr-Ti сополимера // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1982. В. 125. С. 65–68.
8. Гуров А.А., Синегрибова О.А., Ягодин Г.А. Взаимодействие титана с цирконием при гидролизе в азотнокислых растворах // Журнал неорганической химии. 1984. Т. 29. В. 5. С. 1164–1167.
9. Гуров А.А., Синегрибова О.А. Образование смешанных полимерных соединений циркония с титаном в азотнокислых растворах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1981. Т. 24. В. 11. С. 1330–1333.