

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2012 г. А. Б. Аткарская, доктор техн. 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 кислотных растворов на изменение показателя преломления и толщины наноразмерной пленки оксидного состава (20 мол% Bi_2O_3 , 25 мол% Fe_2O_3 , 55 мол% TiO_2), нанесенной на стеклянную подложку золь-гель методом. При выдержке в растворах происходит одновременно набухание пленки с увеличением ее толщины и растворение. Набухание инициирует увеличение показателя преломления, растворение – его уменьшение.

Ключевые слова: наноразмерная пленка, полученная золь-гель способом, показатель преломления, толщина наноразмерной пленки, раствор соляной кислоты, режим травления, набухание наноразмерной пленки.

Коды OCIS: 160.0160, 310.0310, 160.4236, 160.6060, 310.6860.

Поступила в редакцию 28.02.2012.

Использование наноразмерных оксидных покрытий для эффективного изменения свойств стеклянных подложек позволяет значительно расширить область применения модифицированного композита по сравнению с исходной подложкой. Для повышения прочности “мягких” оптических кристаллов и керамики, прозрачных в инфракрасной области спектра, предложено обрабатывать их поверхность нанотрубками [1]; покрытия, наносимые из растворов, содержащих MgO , защищают поверхность стеклянных подложек [2]. Наноразмерные пленки применяются для изменения оптических характеристик – повышения светопропускания оптических деталей, придания свето-, солнцезащитных и теплоотражающих свойств листовому строительно-архитектурному стеклу [3].

В зависимости от прочности различают “твердые” и “мягкие” покрытия [4–7]. “Твердые” покрытия получают химическими методами, среди которых наиболее распространена золь-гель технология, включающая контакт пленкообразующего раствора с холодной или нагретой подложкой [7–9].

Помимо основного функционального назначения, наноразмерное покрытие должно обладать устойчивостью к воздействию окружающей среды, содержащей газы – CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO_x . Последние при взаимодействии с влагой

воздуха способны формировать кислоты, разрушающие покрытие и негативно влияющие на свойства композита.

Целью настоящей работы является исследование изменения показателя преломления композита с наноразмерным покрытием под действием раствора соляной кислоты различной концентрации.

Чтобы минимизировать влияние неучтенных факторов, образцы ($50 \times 50 \times 4$ мм) для исследования вырезали из композита размером $1100 \times 2000 \times 4$ мм. Композит представлял собой листовое термически полированное стекло с высокоотражающей золь-гель пленкой системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{–Fe}_2\text{O}_3\text{–TiO}_2$ [10]. Покрытие закрепляли обжигом при температуре 450°C в течение 30 мин.

В работе было исследовано 12 серий образцов. Их выдерживали при комнатной температуре в водных растворах соляной кислоты с нормальной концентрацией 0,01; 0,05; 0,1 или 0,5. Длительность взаимодействия составляла 1, 30 или 60 мин. Показатель преломления n и толщину h пленок до травления (Исх), после травления (Тр) и после травления с последующим обжигом (ТрО) (450°C в течение 30 мин) измеряли на эллипсометре ЛЭФЗМ1.

В работе [3] отмечено, что оксидные тонко-слоистые покрытия, получаемые химическими

методами, аморфны и по своей природе близки к стеклу. По данным электронно-микроскопических исследований (рис. 1), в покрытии системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ обнаружены протяженные цепочечные элементы с поперечным размером до 0,05 мкм (50 нм). Вероятно, режим обжига наноразмерного покрытия, лимитируемый температурой начала деформации стеклянной подложки, недостаточен для полноценного плавления компонентов и протекания реакций стеклообразования. Подтверждением этого служат результаты работы [11], в которой теоретически рассчитана и практически подтверждена зависимость температуры плавления от размера частиц порошка алюминия. Плавление алюминия с дисперсностью 5 нм происходит при 880 К, уменьшение размера до 1,6 нм понижает температуру до 780 К, что на $50^\circ\text{-}150^\circ$ ниже справочного значения – 933 К [12].

Температуру плавления пленкообразующего состава невозможно прогнозировать из-за отсутствия данных по диаграмме равновесия трехкомпонентной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Поскольку температуры плавления исходных оксидов TiO_2 , Fe_2O_3 и Bi_2O_3 составляют 2143, 1838 и 1098 К соответственно, а поперечный размер частиц 50 нм, представляется сомнительным, что при температуре обжига 723 К

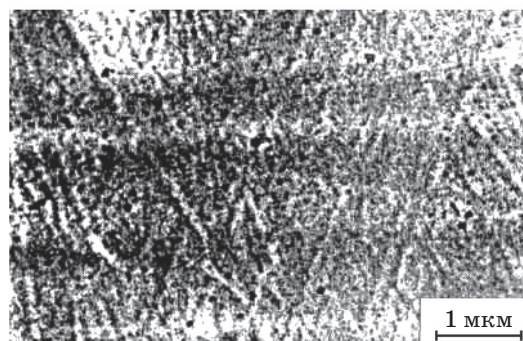


Рис. 1. Микрофотография наноразмерного покрытия ($\times 10000$).

произойдут полноценное плавление и взаимодействие всех компонентов наноразмерной пленки. Поэтому можно предположить, что покрытие представляет собой ксерогель с определенной долей стекловидной фазы и некоторой остаточной пористостью.

Характер фрагментов на рис. 1 указывает на близость структуры пленки к структуре высокомолекулярных соединений [13]. Это дает основание рассматривать процессы в пленках с использованием терминов, применяемых при взаимодействии высокомолекулярного вещества с растворителем.

В таблице приведены результаты измерений образцов.

Показатель преломления и толщина наноразмерных покрытий, подвергнутых обработке растворами соляной кислоты

Конц. НС1, Н	Длительность, мин	Показатель преломления									Толщина, А								
		Исх	Тр	Тр-Исх	Тр-Исх/Исх, %	ТрО	ТрО-Исх	(ТрО-Исх)/Исх, %	ТрО-Тр	(ТрО-Тр)/Исх, %	Исх	Тр	Тр-Исх	Тр-Исх/Исх, %	ТрО	Исх-ТрО	(Исх-ТрО)/Исх, %	Тр-ТрО	(Тр-ТрО)/Исх, %
0,01	1	1,97	2,04	0,07	3,66	2,07	0,10	4,98	0,03	1,32	495	493	-2	-1	404	91	18	89	18
0,01	30	2,00	2,03	0,03	1,73	2,10	0,10	5,03	0,07	3,31	459	462	3	1	362	97	21	100	22
0,01	60	2,00	2,06	0,06	0,97	2,03	0,03	1,52	0,03	1,50	492	522	30	6	461	31	6	61	12
0,05	1	1,99	2,04	0,05	2,69	2,08	0,09	4,54	0,04	1,85	477	494	17	4	405	71	15	88	19
0,05	30	1,96	1,99	0,03	1,77	2,08	0,12	5,96	0,08	4,19	437	487	50	12	374	63	14	114	26
0,05	60	1,95	1,99	0,05	2,42	1,99	0,04	2,04	-0,01	-0,38	454	464	10	2	399	55	12	65	14
0,1	1	1,96	2,00	0,04	2,16	2,12	0,17	8,48	0,12	6,32	414	447	33	8	319	95	23	128	31
0,1	30	1,95	2,04	0,10	4,97	2,07	0,12	6,18	0,02	1,22	486	425	-61	-13	371	115	24	54	11
0,1	60	1,98	1,98	0,001	0,07	2,00	0,02	1,26	0,02	1,19	485	449	-36	-7	368	118	24	82	17
0,5	1	2,02	2,07	0,05	2,69	2,11	0,10	4,83	0,04	2,13	362	394	32	9	287	76	21	108	30
0,5	30	2,06	2,00	-0,06	-2,77	2,03	-0,03	-1,45	0,03	1,32	395	283	-112	-28	284	111	28	-1	-0,3
0,5	60	2,01	1,94	-0,07	-3,37	1,89	-0,12	-5,91	-0,05	-2,53	463	268	-195	-42	270	193	42	-2	-0,4

Исходная толщина изменялась в пределах 362–495 Å. Разница объясняется особенностями метода нанесения пленки. Метод слива заключается в равномерном вертикальном движении слоя пленкообразующего раствора в направлении от верхней к нижней кромке листа стекла, погруженного в раствор, при этом скорость движения свободно вытекающей жидкости снижается по мере уменьшения высоты ее столба. Толщина наноразмерного покрытия пропорциональна скорости движения раствора относительно стеклянной подложки [14], поэтому в нижней части композита несколько меньше, чем в верхней. Например, толщина одного и того же образца композита с известным направлением слива раствора изменяется сверху вниз следующим образом: 559, 537, 471 и 452 Å.

После травления в 7 сериях опытов толщина покрытия увеличивается по сравнению с исходной на 3–33 Å (1–8%), в 5 опытах – уменьшается на 2–195 Å (1–42%).

В химии высокомолекулярных соединений увеличение толщины образца называется набуханием и оценивается степенью набухания α

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_0 и m – массы исходного и набухшего полимера соответственно.

Набухание может быть ограниченным, когда α достигает постоянной предельной величины, и неограниченным, когда α проходит через максимум, после чего полимер растворяется. В этом случае набухание является начальной стадией растворения [13].

Взаимодействие покрытий с кислотными растворами складывается, видимо, из двух взаимно противоположных явлений – набухания и растворения. Окончательный результат, выражающийся в увеличении или уменьшении толщины наноразмерного покрытия, будет зависеть от преобладания одного из названных процессов.

Процессы набухания и растворения накладываются друг на друга, поэтому для оценки истинного изменения толщины травленый композит подвергали повторному обжигу для удаления остатков растворителя.

После термообработки толщина снижается: по сравнению с исходной – на 31–193 Å (6–42%), по сравнению с образцами после травления – на 54–128 Å (0–30%); отрицательные

значения в двух крайних правых столбцах таблицы незначительны, и их следует отнести к погрешности эксперимента.

Исходный показатель преломления образцов в таблице находится в пределах 1,95–2,06. Разброс значений объясняется неоднородностью наноразмерного покрытия по площади стеклянного листа размером 1×2 м. Причина неоднородности кроется в недостаточной монодисперсности частиц твердой фазы пленкообразующего раствора и в методе нанесения. При сливе продолжительность пребывания разных участков стекла в пленкообразующем растворе и интенсивность выщелачивания низкопреломляющих оксидов из подложки в наноразмерное покрытие увеличиваются сверху вниз.

После травления в 10 сериях из 12 показатель преломления образцов увеличивается до 0,10 (3,66%). В оставшихся 2 сериях значение n уменьшается на 0,06–0,07 (2,77–3,37%).

После термообработки травленных образцов по режиму, идентичному режиму обжига крупноразмерного стеклянного композита, в 10 сериях обнаружен прирост показателя преломления по сравнению с исходным на 0,02–0,17 (1,26–8,48%). В двух сериях значение n уменьшилось на 0,03–0,12 (1,45–5,91%)

После обжига травленных образцов в 10 сериях показатель преломления по сравнению со значением после травления увеличился на 0,02–0,08 (1,22–4,19%), в двух сериях – уменьшился на 0,01–0,05 (0,38–2,53%).

Обобщение приведенных в таблице результатов показывает, что при контакте с водными растворами кислоты одновременно происходит набухание покрытия (толщина слоя растет), и его растворение (толщина уменьшается). При набухании происходит поступление в заполненные воздухом поры ксерогеля молекул более высокопреломляющего водного раствора, показатель преломления $n_{эф}$ увеличивается в соответствии с выражением [15]

$$n_{эф} = n_1 - P(n_1 - n_3) - (n_2 - n_3)f(P/P_0). \quad (2)$$

Здесь n_1 , n_2 и n_3 – соответственно показатели преломления вещества, составляющего скелет слоя, адсорбированной воды и воздуха; $f(P/P_0)$ – уравнение изотермы адсорбции в общем виде; P – пористость.

Другой причиной повышения значения n может быть вымывание низкопреломляющих оксидов, мигрирующих из стеклянной подложки в наноразмерный слой. Этот факт подтверждается понижением pH раствора соляной

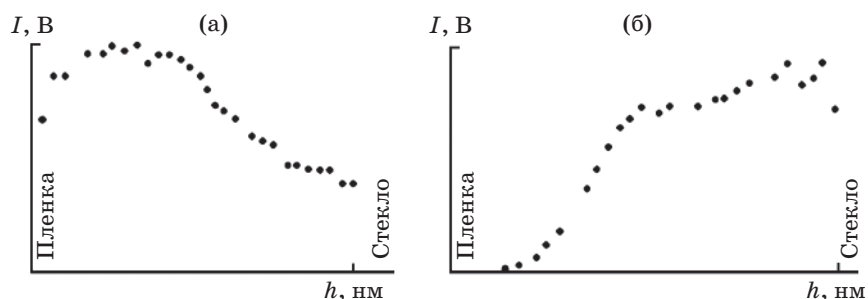


Рис. 2. Кривые распределения натрия (а) и кремния (б) на границе раздела наноразмерная пленка – стеклянная подложка.

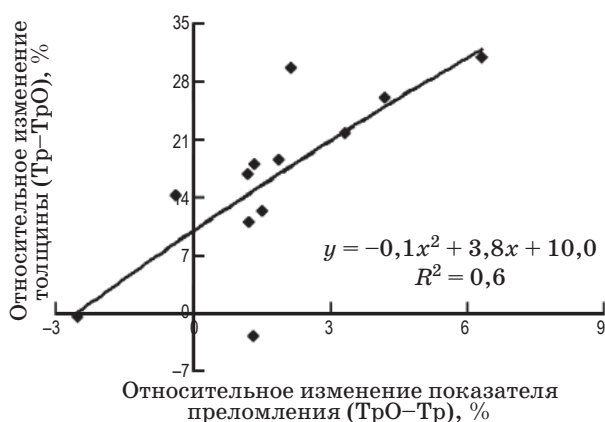


Рис. 3. Влияние интенсивности набухания наноразмерных пленок на изменение их показателя преломления.



Рис. 4. Изменение показателя преломления и толщины наноразмерных покрытий после выдержки в кислых растворах.

кислоты и аналитическим обнаружением в нем Na_2O после обработки образцов.

При растворении показатель преломления снижается из-за увеличения концентрации низкопреломляющих оксидов, проникающих из подложки. Как показывает метод вторичной ионной масс-спектрологии (рис. 2), концентрация оксидов натрия и кремния повышается в направлении от границы раздела пленка–воздух к границе пленка–подложка (стекло).

Анализ приведенных в таблице результатов указывает на взаимосвязь изменения толщины и показателя преломления наноразмерных слоев при обработке растворами кислот. Увеличение толщины слоя при набухании, оцениваемое разностью между параметрами пленки после травления и после травления с последующим обжигом, способствует пропорциональному росту показателя преломления (рис. 3). Причины этого – увеличение концентрации высокопреломляющего водного раствора в порах матери-

ала пленки и вымывание низкопреломляющих компонентов, мигрирующих из подложки.

Взаимосвязь изменений показателя преломления и толщины наноразмерных слоев после травления по сравнению с исходными значениями показана на рис. 4 и достаточно достоверно описывается уравнением второй степени.

Если толщина после травления меньше исходной, то пленка растворяется либо практически без набухания, либо растворение протекает интенсивней набухания (рис. 4. левая и правая ветви графика соответственно). При растворении вымывания низкопреломляющих компонентов из тела пленки практически не происходит и значение n травленных пленок меньше исходного (левая ветвь графика рис. 4). Набухание благоприятствует поступлению водного раствора в поры ксерогеля пленки, вытеснению из них низкопреломляющего воздуха и повышению показателя преломления (средняя и правая части графика).

* * * * *

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. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 198 с.
4. Legrand P., Temey R., Vandiest K., Hannotiau M. Стекло с пиролитическим покрытием. Vitrage portant un revetement pyrolytique. Пат. Швейцарии № 690302. 2000.
5. Tomonaga Hirouyuki, Morimoto Takishi, Sunahara Kazuo. Стекло, экранирующее ИК-излучение. Заявка 1541536 ЕПВ, МКИ⁷ C03C17/25.Asachi Glass Co / №03771402.9. Заявлено 29.07.03, опубликовано 15.06.05.
6. Varanasi Srikanth, Strickler D.A., Sanderson K. Способ получения на стекле легированных ниобием окисно-оловянных покрытий и стекло с покрытием. Method of forming niobium doped tin oxide coatings on glass and coated glass formed thereby. Пат. США № 6827970. 2004.
7. Борило Л.П., Шульпеков А.М., Турецкова О.В. Полифункциональные тонкопленочные материалы на основе оксидов // Стекло и керамика. 2003. № 2. С. 20–23.
8. Аткарская А.Б., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Влияние технологических условий нанесения на свойства нанопленок системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 2. С. 82–86.
9. Аткарская А.Б. Золь-гель покрытия на флоат стекле // Стекло и керамика. 2006. № 4. С. 5–6.
10. Аткарская А.Б., Борулько В.И., Гойхман В.Ю. Теплоотражающее покрытие для стекла // А.с. № 1799856. Бюл. изобр. 1993. № 9. С. 157.
11. Барыбин А.А., Шаповалов В.И. Дифференциальное уравнение для температуры плавления частиц малых размеров // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 22. С. 69–75.
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
13. Фандерлик Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 350 с.
14. Аткарская А.Б., Киян В.И. Микротвердость золь-гель пленок различной текстуры // Стекло и керамика. 2000. № 7. С. 5–8.
15. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехшин В.П. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 375 с.