



- ров нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, вып. 12. С. 1945–1949.
4. *Vancroft W. D.* On ternary mixtures // *Phys. Rev.* 1895. Vol. 3, № 1. P. 21–33.
 5. *Мерцлин Р. В.* О методах нахождения конод для равновесий с жидкими фазами // *Изв. биол. Науч.-исслед. ин-та при Перм. ун-те.* 1937. Т. XI, № 1, 2. С. 1–16.
 6. *Мерцлин Р. В.* Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах // *Учен. зап. Перм. ун-та.* 1939. Т. 3, № 4. С. 37–46.
 7. *Никурашина Н. И., Мерцлин Р. В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.
 8. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция : пер. с англ. М. : Химия, 1966. 724 с.
 9. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
 10. *Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде : справочник. Л. : Химия, 1972. 248 с.
 11. *Черкасов Д. Г., Смотров М. П.* Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода–*n*-бутан-2-ол // *Химические науки.* 2006 : сб. науч. тр. Вып. 3. Саратов : Научная книга, 2006. С. 135–138.

УДК 544.23

ШИРОКОПОЛОСНЫЕ ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ СТЕКОЛ

С. В. Еськин^{1,3}, И. Д. Кособудский^{1,3}, А. Б. Жималов²,
Н. М. Ушаков³, Д. М. Кульбацкий³, С. В. Герман⁴

¹ Саратовский государственный технический университет

E-mail: vn.stanislav@gmail.com

² Саратовский институт стекла

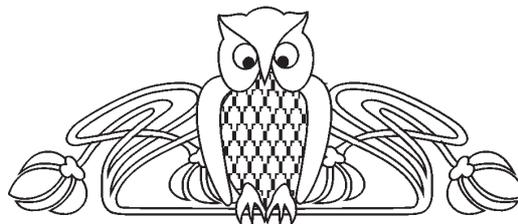
E-mail: zhimalov@narat.ru

³ Институт радиотехники и электроники РАН, Саратовский филиал

E-mail: nmu@bk.ru

⁴ Саратовский государственный университет

E-mail: german0709@rambler.ru



В статье представлены результаты исследований просветляющих нанопокровов на основе аморфного диоксида кремния, полученных золь-гель методом на кальциево-натриевых стеклянных подложках. Выявлены влияния параметров синтеза силиказолей, размеров и полидисперсности наносимых частиц на структуру и оптические свойства получаемых покрытий.

Ключевые слова: диоксид кремния, наночастицы, стекло.

Broadband Anti-Reflective Nanocoatings Based on Amorphous Silicon Dioxide for Glasses

S. V. Eskin, I. D. Kosobudskiy, A. B. Zhimalov,
N. M. Ushakov, D. M. Kulbatskiy, S. V. German

The results of the researches of anti-reflective nanocoatings based on amorphous silicon dioxide and produced on calcium-sodium glass substrates are presented in the article. The influence of the silica sols synthesis parameters and polydispersity of the particles on structure and optical properties of the produced coatings is revealed.

Key words: silicon dioxide, nanoparticles, glass.

Введение

Современное стекло представляет собой композиционный материал, уникальные свойства которого достигаются нанесением различных видов покрытий на стеклянную подложку.

Эффект просветления достигается путем нанесения на поверхность подложки одного или нескольких слоев специального материала определенной толщины с подходящим показателем преломления. При этом, вследствие интерференции, происходит гашение лучей, отраженных от внешних и внутренних границ покрытия.

В недавнем времени возник интерес к созданию материалов на основе диоксида кремния с контролируемой пористостью. Этот параметр влияет на показатель преломления материала. Следовательно, при определенной пористости можно получить эффективное просветляющее покрытие с заданным показателем преломления.

Теоретический анализ

Так как показатели преломления (n) различных видов стекол лежат в диапазоне 1.43–1.98, то для выполнения условия просветления показатели преломления просветляющих материалов должны лежать в интервале 1.23–1.39. Для наиболее распространенного кальциево-натриевого стекла с показателем преломления 1.52 теоретическое значение n однослойного просветляющего по-



крытия составляет приблизительно 1.23 [1]. Но материала с $n \approx 1.23$ не существует в природе [2].

I. Thomas предложил использовать пористые покрытия на основе наночастиц диоксида кремния в качестве однослойных просветляющих покрытий. SiO₂ покрытия заметно выделяются среди распространенных просветляющих материалов в связи с относительно низким показателем преломления (1.46), хорошей стабильностью по отношению к окружающей среде и долговечностью. Когда размер пор намного меньше длин волн видимого света, эффективный показатель преломления материала зависит от его пористости. Покрытие, состоящее из слоев наночастиц SiO₂, при пористости приблизительно 50% имеет показатель преломления 1.22 [3]. Следовательно, использование такого просветляющего покрытия позволит повысить оптическое пропускание стекла.

Экспериментальная часть

Силиказоли синтезировали путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (массовая доля основного вещества [ω] 98.9%, осч 14-5, ТУ 2637-059-

44493179-04) в присутствии уксусной кислоты (ω = 99.8%, хч, ГОСТ 61-75) в качестве катализатора. В роли растворителя использовали этанол (ω = 96%, первый сорт, ГОСТ 18300-87).

Синтез происходил в следующей последовательности:

1. Смешивали уксусную кислоту и половину необходимого для синтеза объема этанола в течение 1 ± 0.5 мин.

2. Смешивали ТЭОС и вторую половину необходимого для синтеза объема этанола в течение 1 ± 0.5 мин.

3. Раствор ТЭОСа добавляли в раствор катализатора при непрерывном перемешивании.

4. Раствор перемешивали в течение 4 ч, после чего коллоид выдерживали в закрытом контейнере при температуре 20 ± 1 °С от 1 до 7 сут для роста частиц дисперсной фазы.

Структура, размер и полидисперсность наночастиц диоксида кремния контролировались путем изменения концентрации катализатора при постоянных температуре, длительности и интенсивности перемешивания растворов (таблица).

Характеристики синтезированных силиказолей

№	Молярное отношение компонентов силиказоля ТЭОС/этанол/уксусная кислота/вода	Длительность выдержки, ч	Средний диаметр частиц, нм	Индекс полидисперсности	ζ-потенциал, мВ	pH	Средняя кинематическая вязкость, м ² /с
1	0.25/8.00/0.05/1.10	24 ± 1	220 (82%) 785 (18%)	0.651	-5.700	4.13	2.52×10^{-6}
		72 ± 1	4	0.840		4.11	2.66×10^{-6}
		168 ± 1	3	0.352		4.28	2.92×10^{-6}
2	0.25/8.00/0.10/1.10	24 ± 1	92 (90%) 450 (10%)	0.821	-2.900	3.63	2.70×10^{-6}
		72 ± 1	263 (90%) 1089 (10%)	0.834	-	3.70	2.75×10^{-6}
		168 ± 1	4	0.397		3.80	2.98×10^{-6}
3	0.25/8.00/1.00/1.10	24 ± 1	201 (56%) 790 (44%)	0.811	-1.000	2.47	2.70×10^{-6}
		72 ± 1	314 (90%) 1025 (10%)	0.655		2.59	2.75×10^{-6}
		168 ± 1	2	0.609		2.76	2.98×10^{-6}
4	0.25/8.00/3.00/1.10	24 ± 1	1028	0.445	0.176	1.77	2.46×10^{-6}
		72 ± 1	398 (88%) 1570 (12%)	0.781	-	1.91	2.56×10^{-6}
		168 ± 1	400	0.384		2.14	2.57×10^{-6}
5	0.25/8.00/5.00/1.10	24 ± 1	117 (57%) 535 (43%)	0.315	8.400	1.27	2.52×10^{-6}
		72 ± 1	307 (73%) 823 (27%)	0.597	-	1.42	2.57×10^{-6}
		168 ± 1	234	0.426	-	1.66	2.61×10^{-6}



Нанесение покрытий на стеклянные подложки (предметные стекла СП-7101 [76×26×1 мм], ГОСТ 9284–75, для измерений оптического пропускания; кальциево-натриевые стекла, полученные флот-способом на заводе ОАО «Саратовский институт стекла» [25×15×4 мм], ГОСТ 111-2001, для измерений толщин и показателей преломления покрытий) осуществляли путем их погружения в синтезированные силиказоли и последующего вытягивания из коллоидных растворов с контролируемой скоростью (50 ± 5 , 100 ± 5 , 150 ± 5 мм/мин). Подготовка стеклянных подложек заключалась в их обезжиривании этиловым спиртом.

После 10-минутной сушки стекол с нанесенными покрытиями на воздухе при температуре 20 ± 1 °С образцы выдерживали при температуре 300 ± 5 °С в течение 1 ч для удаления физически связанных молекул аммиака, этанола и воды.

Средний диаметр, индекс полидисперсности и дзета-потенциал частиц силиказолей в момент нанесения соответствующих покрытий измерялись на анализаторе серии Zetasizer Nano (ZS) компании Malvern Instruments.

Для определения структуры синтезированных частиц диоксида кремния при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-Фурье спектроскопии использовали частицы, осевшие из силиказолей посредством центрифугирования. Осадки были высушены и отожжены при температуре 300 ± 5 °С в течение часа.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K α излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999 г. Международного центра по дифракционным данным (JCPDS).

ИК-Фурье спектроскопия осуществлялась на Фурье-спектрометре Spectrum BXII (Perkin Elmer).

Структура поверхности просветляющего покрытия на основе наночастиц SiO₂ на стеклянной

подложке исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), при помощи микроскопа Solver P47, фирмы NT-MDT. В качестве анализируемых образцов использовались: стеклянная подложка (предметное стекло СП-7101 [8×8×1 мм], ГОСТ 9284–75); стеклянная подложка (предметное стекло СП-7101 [8×8×1 мм], ГОСТ 9284–75) с нанесенным просветляющим покрытием на основе наночастиц SiO₂ из силиказоля № 2 (см. таблицу, длительность выдержки 168 ч).

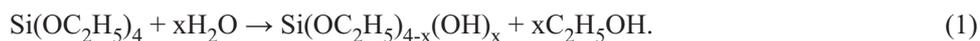
Оптическое пропускание образцов стекол с нанесенными просветляющими покрытиями измерялось на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн от 300 до 1000 нм, с шагом 10 нм. Изменение оптического пропускания фиксировалось путем измерения соответствующего параметра чистой подложки (половины образца без покрытия) и стекла с нанесенным покрытием на основе наночастиц SiO₂ (другой половины образца с покрытием). Погрешность измерения оптического пропускания составляла $\pm 0.01\%$.

Измерения оптических постоянных покрытий, полученных из силиказоля №2 (см. таблицу, длительность выдержки 168 ч), производились на спектральном быстродействующем эллипсометрическом комплексе «Эллипс-1000 АСГ». Для вычисления показателей преломления и толщин покрытий результаты эллипсометрии обрабатывались в программе «Спектран» с использованием модели Бруггемана.

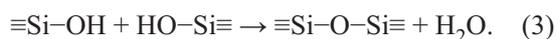
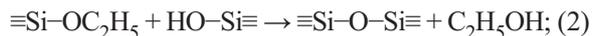
Результаты и их обсуждение

Существует два механизма формирования частиц SiO₂ из ТЭОС в присутствии уксусной кислоты и воды.

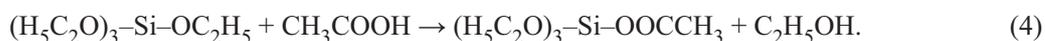
Согласно первому механизму уксусная кислота выполняет роль катализатора реакции гидролиза ТЭОС, во время которой этоксигруппа молекулы ТЭОСа реагирует с молекулой воды, формируя промежуточное соединение Si(OC₂H₅)_{4-x}(OH)_x с гидроксильной группой вместо этоксигруппы ТЭОС:



Мгновенно после гидролиза происходит реакция конденсации. Гидроксильная группа промежуточного соединения Si(OC₂H₅)_{4-x}(OH)_x реагирует либо с этоксигруппой другой молекулы ТЭОС, либо с гидроксильной группой другого продукта гидролиза, формируя Si-O-Si мостики [4]. Реакции конденсации могут быть представлены в виде

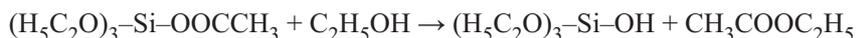


В соответствии со вторым механизмом этоксигруппы молекулы ТЭОС одна за одной, заменяясь ацетатами, превращаются в этанол [5]:

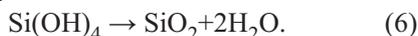




Затем ацетатные группы вновь реагируют с этанолом, формируя гидроксильную группу и этилацетат:



Наконец, когда все этоксигруппы конвертируются в гидроксильные, происходит вновь реакция конденсации, и из тетрагидроксида кремния образуются SiO_2 и вода



Характеристики синтезированных силиказолов представлены в таблице.

Согласно представленным результатам исследований все синтезированные силиказолы имели высокий индекс полидисперсности частиц диоксида кремния, вне зависимости от концентрации кислотного катализатора.

Полученные коллоидные растворы после 24-часовой выдержки имели довольно большие средние диаметры частиц дисперсной фазы – от 117 до 1028 нм, при индексах полидисперсности – от 0.315 до 0.821. Через неделю после синтеза силиказолов средние диаметры и индексы полидисперсности частиц коллоидных растворов значительно уменьшились, что было связано с седиментацией агрегатов частиц диоксида кремния.

ζ -потенциалы полученных силиказолов варьировались от -5.700 мВ до 8.400 мВ. Это свидетельствовало о склонности частиц к агреги-

рованию, а следовательно, низкой стабильности коллоидных растворов.

В ходе работы было зафиксировано повышение кинематической вязкости и водородного показателя (погрешность измерения прибора ± 0.05) силиказолов при увеличении длительности выдержки коллоидных растворов.

На дифрактограмме частиц, центрифугированных из силиказолов, наблюдалось диффузное гало, характерное для аморфной неупорядоченной структуры диоксида кремния.

На рис. 1 представлены Фурье-ИК спектры отражения частиц диоксида кремния, центрифугированных из силиказоля № 2 (см. таблицу, длительность выдержки 168 ч). На обоих спектрах видны полосы поглощения 1090 см^{-1} и 795 см^{-1} , характерные для ассиметричных и симметричных валентных колебаний связи Si-O соответственно. Полоса поглощения 950 см^{-1} отвечает за ассиметричные валентные колебания связи Si-OH [6]. Спектры в интервалах от 3500 см^{-1} до 3900 см^{-1} и от 1300 см^{-1} до 1900 см^{-1} характерны для паров воды в атмосфере. Полосы поглощения на спектрах в районе $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ соответствуют диоксиду углерода в атмосфере [7].

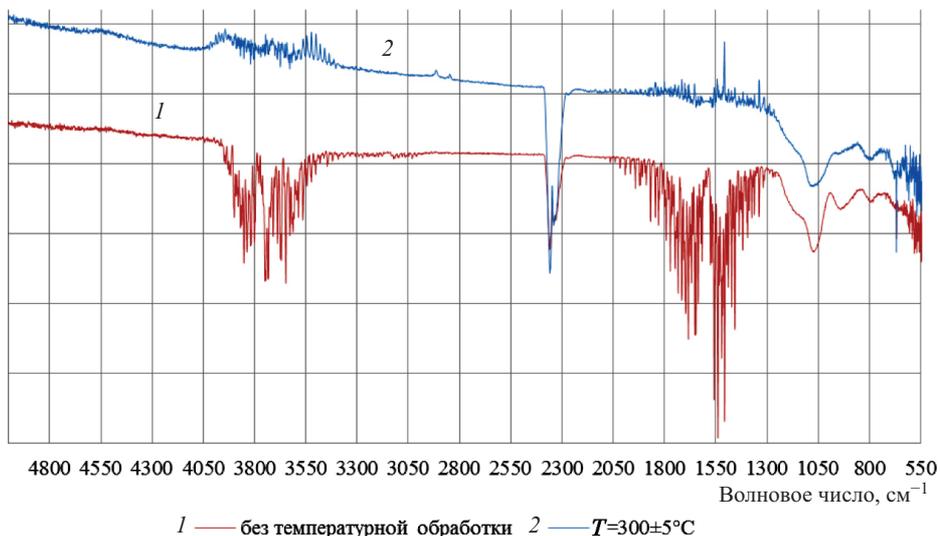


Рис. 1. Фурье-ИК спектры отражения образцов частиц, центрифугированных из силиказоля № 2 (см. таблицу, длительность выдержки 168 ч); длительность температурной обработки 1 ч

Согласно результатам атомно-силовой микроскопии (рис. 2) средняя шероховатость покрытия, полученного из силиказоля № 2 (см. таблицу, длительность выдержки 168 ч) при скорости вытягивания подложки из раствора 150 мм/мин , составляла 10 нм , а максимальная – 51 нм . Значение максимальной шероховатости

стеклянной подложки не превышало 20.3 нм , средняя шероховатость равнялась 2.6 нм (см. рис. 2). Из данных АСМ следует, что просветляющее покрытие на стекле имеет равномерные участки, средняя шероховатость которых не превышает 10 нм , а также агломераты наночастиц SiO_2 .

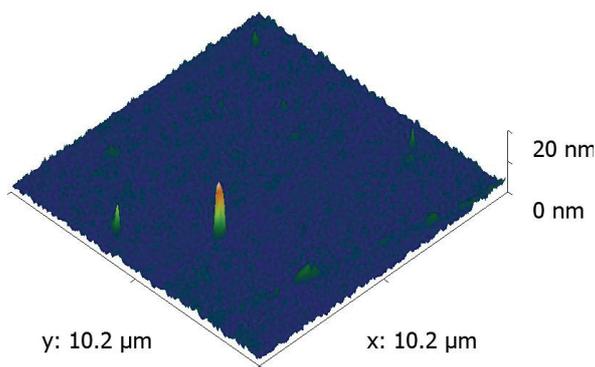


Рис. 2. Изображение рельефа поверхности стеклянной подложки, на которую наносилось просветляющее покрытие

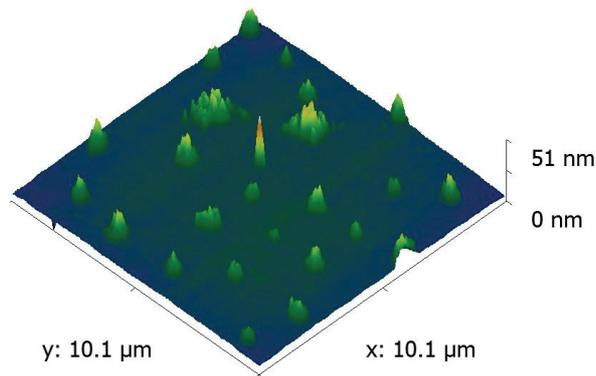


Рис. 3. Изображение рельефа поверхности просветляющего покрытия на основе наночастиц SiO₂, нанесенного на стеклянную подложку

В ходе оптической спектроскопии полученных композиционных стекол было выявлено, что при увеличении среднего диаметра частиц силиказолей оптическое пропускание покрытий

в видимом диапазоне длин волн ухудшается, что наблюдалось для образцов композиционных стекол, полученных из силиказолей № 4 и № 5 (см. таблицу) (рис. 4).

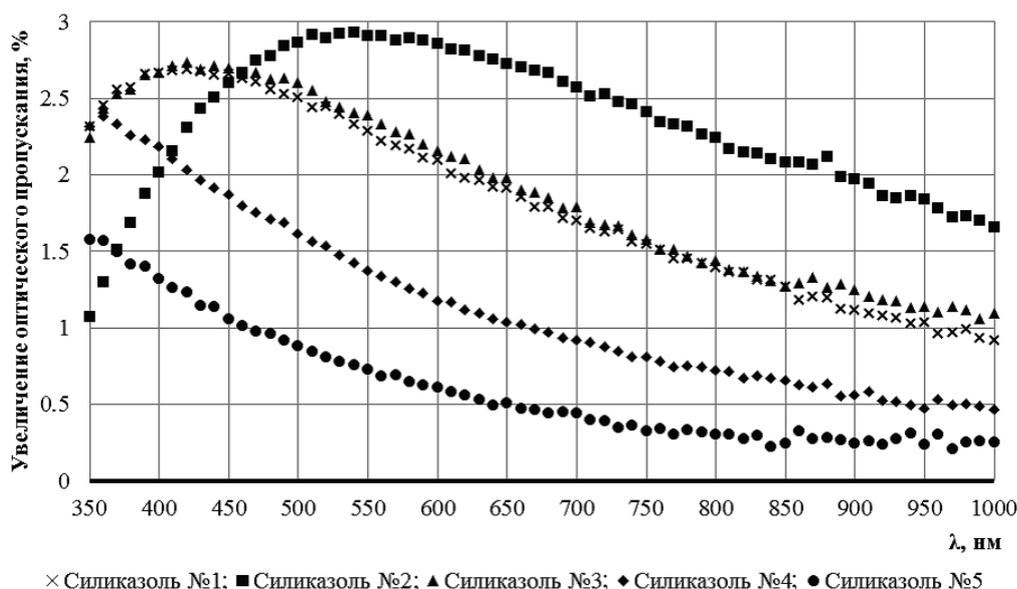


Рис. 4. Увеличение оптического пропускания стекол с покрытиями относительно стекол без покрытий, % (см. таблицу; длительность выдержки силиказолей 168 ч, скорость вытягивания подложек из коллоидных растворов 150 мм/мин)

Наибольшее увеличение оптического пропускания в измеряемом диапазоне длин волн (приблизительно 3% для $\lambda = 500-550$ нм) (см. рис. 4) имел образец стекла с нанесенным просветляющим покрытием, полученный при погружении подложек в силиказоль № 2 (см. таблицу), который имел средний диаметр частиц дисперсионной фазы 4 нм и индекс полидисперсности – 0.398.

Для образцов, полученных из силиказолей № 4 и № 5 (см. таблицу, длительность выдержки силиказолей 168 ч, $V = 150$ мм/мин), имевших средние диаметры частиц 400 и 234 нм соответ-

ственно, увеличение оптического пропускания в измеряемом диапазоне длин волн минимально, в среднем не превышало 1–2% (см. рис. 4).

Скорость вытягивания (V) подложки из силиказоля влияет на толщину получаемого покрытия, а следовательно, и на оптическое пропускание композиционного материала. По результатам измерений наибольшее оптическое пропускание в видимом диапазоне длин волн наблюдалось для образцов, полученных при $V = 150$ мм/мин, а наименьшее – при $V = 50$ мм/мин (рис. 5).

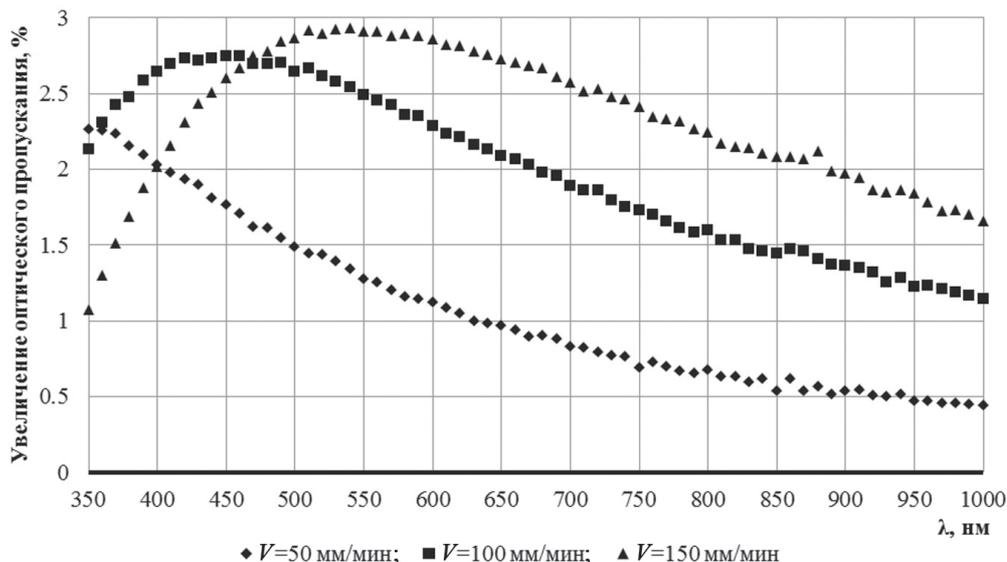


Рис. 5. Увеличение оптического пропускания стекол с покрытиями относительно стекол без покрытий, % (силиказоль № 2, см. таблицу; длительность выдержки силиказоля 168 ч; V – скорость вытягивания подложек из коллоидных растворов)

В ходе эллипсометрии образца композиционного стекла, полученного на основе силиказоля № 2 (см. таблицу, длительность выдержки силиказоля 168 ч) было обнаружено, что просветляющее покрытие, нанесенное при $V = 100$ мм/мин, имело при $\lambda = 550$ нм показатель преломления 1.37 и толщину 87 нм.

Заключение

В ходе представленных исследований были выявлены оптимальные параметры синтеза силиказолой из ТЭОС в присутствии уксусной кислоты, а также нанесения просветляющих покрытий на основе наночастиц SiO_2 на стеклянные подложки.

Синтезированные коллоидные растворы имели различные размеры частиц дисперсной фазы – от 2 до 1028 нм. Полидисперсность силиказолой также варьировалась в широком интервале значений – от 0.315 до 0.840.

ζ -потенциалы синтезированных коллоидов варьировались от -5.700 до 8.400 мВ.

Коллоидные частицы силиказолой имели аморфную структуру, что подтвердилось данными рентгенофазового анализа. Si–O связи синтезированных частиц были обнаружены при помощи ИК-Фурье спектроскопии.

Наибольшее увеличение оптического пропускания в видимом диапазоне длин волн (приблизительно 3%, $\lambda = 500$ – 550 нм) было зафиксировано для образца композиционного стекла, полученного из силиказоля со средним диаметром частиц 4 нм и индексом полидисперсности 0.397. Скорость вытягивания подложки из силиказоля в данном

случае равнялась 150 мм/мин. Толщина покрытия равнялась 87 нм, а показатель преломления при $\lambda = 550$ нм составил 1.37.

По результатам атомно-силовой микроскопии шероховатость поверхности рассматриваемого покрытия не превышала 51 нм.

Таким образом, варьируя размеры и полидисперсность частиц силиказолой, параметры нанесения покрытий на подложку, можно получать широкополосное просветляющее покрытие на стекле в оптическом диапазоне от 350 нм до 1000 нм и выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-08-00351).

Список литературы

1. Путилин Э. С. Оптические покрытия. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. 230 с.
2. Furman A., Tikhonravov A. V. Optics of Multilayer Systems. Paris: ADAGP, 1992. 196 p.
3. Thomas I. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44. // Appl. Opt. 1992. Vol. 31. P. 6145.
4. Lee K., Look J., Harris M.T., McCormick A.V Assessing extreme models of the stober synthesis using transients under a range of initial composition // J. Colloid Interface Sci. 1997. Vol. 194. P. 78.
5. Karmakar B., Ganguli D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS // J. of Non-Crystalline Solids. 2000. Vol. 272. P.119.
6. Beganskienė A. et al. FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber Silica Nanoparticles // Materials Science. 2004. Vol. 10. P. 1392.
7. ГОСТ Р 8.657-2009. Спектрофотометры инфракрасные. Методика поверки. Введ. 01.01.2011. М., 2011.