

ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ НАНОПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТЕКОЛ

Еськин С.В., Кособудский И.Д.
кафедра Химия

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

Для наиболее распространенного кальциево-натриевого стекла показатель преломления составляет 1.52, теоретическое значение показателя преломления однослойного просветляющего покрытия должно быть приблизительно 1.23. [1]

Известно, что нанося слою наночастиц диоксида кремния аморфной структуры на стеклянную подложку возможно достичь желаемого показателя преломления материала для создания однослойного просветляющего покрытия, так как необходимая пористость такого материала будет обеспечиваться неплотной упаковкой частиц, а также их собственной пористой структурой. [2]

Рассматриваемые покрытия обладают более низкой стоимостью, по сравнению с существующими просветляющими покрытиями, которые наносятся на стекло при помощи дорогостоящей и сложной технологии - вакуумного магнетронного напыления. Поэтому их разработка и исследование **актуальны**.

Таким образом, **цель работы** - создание и исследование просветляющих покрытий, на основе наночастиц диоксида кремния аморфной структуры, наносимых на стеклянную подложку технологически простым и экономичным методом окупания (dip coating).

Для достижения цели решался ряд **задач**: проведение литературного обзора по соответствующей тематике; отработка методики синтеза силиказолой и нанесения покрытий на стеклянные подложки; исследование влияний экспериментальных параметров на структуру и свойства просветляющих покрытий.

Силиказоли синтезировали путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (массовая доля основного вещества $[\omega]$ 98.9%, осч 14-5, ТУ 2637-059-44493179-04) в присутствии аммиака (водный р-р, $\omega=30-33\%$, puriss, No 1272/2008 [EU-GHS/CLP]) в качестве катализатора. В роли растворителя использовали этанол ($\omega=96\%$, первый сорт, ГОСТ 18300-87).

Структура, размер и полидисперсность наночастиц диоксида кремния контролировались путем изменения концентрации катализатора при постоянных температуре, длительности и интенсивности перемешивания растворов (см. табл. 1).

Нанесение покрытий на стеклянные подложки (предметные стекла СП-7101 [76x26x1 мм], ГОСТ 9284-75) осуществляли путем их погружения в синтезированные силиказоли и последующего вытягивания из коллоидных растворов с контролируемой скоростью 100±5 мм/мин. Подготовка стеклянных подложек заключалась в их обезжиривании этиловым спиртом и последующей промывке дистиллированной водой.

После десятиминутной сушки стекол с нанесенными покрытиями на воздухе при температуре 20±1 °С, образцы выдерживали при 500±5 °С в течение часа для удаления молекул катализатора, этанола и воды, а также частичного дегидроксилирования наночастиц диоксида кремния.

Средний диаметр и индекс полидисперсности частиц силиказолой в момент нанесения соответствующих покрытий измерялись на анализаторе серии Zetasizer Nano (ZS) (Malvern Instruments).

Для определения структуры синтезированных частиц диоксида кремния при помощи рентгенофазового анализа (РФА), использовали частицы, осевшие из силиказолой посредством центрифугирования. Осадки были высушены и выдержаны при температуре 500±5 °С в течении 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).

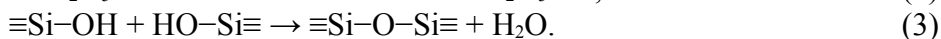
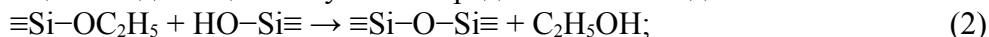
Оптическое пропускание образцов стекол с нанесенными просветляющими покрытиями измерялось на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн от 350 до 1000 нм, с шагом 10 нм. Изменение оптического пропускания фиксировалось путем измерения соответствующего параметра чистой подложки (половины образца без покрытия) и стекла с нанесенным покрытием на основе наночастиц диоксида кремния (другой половины образца с покрытием). Погрешность измерения оптического пропускания составляла $\pm 0.01\%$.

Структура поверхности просветляющего покрытия на основе наночастиц SiO₂ на стеклянной подложке исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), при помощи микроскопа Solver P47 (NT- MDT).

Аммиак является катализатором реакции гидролиза ТЭОС, во время которой этоксигруппа молекулы ТЭОС 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 [3]. Реакции конденсации могут быть представлены в виде:



Таким образом, общая реакция:



ТАБЛ. 1. Характеристики синтезированных силиказолой.

№	Молярное отношение компонентов силиказоля ТЭОС/этанол/аммиак/вода	Средний диаметр частиц, нм	Индекс полидисперсности частиц
1	0.25/8.00/0.05/1.20	14 (93.9%) 32 (6.1%)	0.197
2	0.25/8.00/0.10/1.30	117	0.089
3	0.25/8.00/0.50/2.20	273	0.090

Из полученных результатов (табл. 1) видно, что с увеличением концентрации щелочного катализатора размер частиц дисперсной фазы также увеличивается. Этот факт объясняется ускорением реакций гидролиза и конденсации.

На дифрактограммах частиц, центрифугированных из силиказолой (табл. 1) во всех случаях наблюдалось диффузное гало, характерное для аморфной неупорядоченной структуры диоксида кремния.

В результате измерения коэффициента пропускания методом оптической спектроскопии было выявлено, что при увеличении индекса полидисперсности и среднего диаметра частиц силиказолой оптическое пропускание покрытий в видимом диапазоне длин волн ухудшается (рис. 1).

Наибольшее увеличение оптического пропускания в измеряемом диапазоне длин волн было зафиксировано для образцов стекол с нанесенными просветляющими покрытиями, полученными из силиказоля № 2 (см. табл. 1), с максимумом около 4% для $\lambda \approx 450-550$ нм (рис. 1). Это объясняется низкой полидисперсностью и оптимальным размером наносимых частиц диоксида кремния. В то время как покрытия, полученные из силиказоля № 3 (см. табл. 1) понизили оптическое пропускание стекла во всем измеряемом диапазоне $\lambda \approx 350-1000$ нм, что было вызвано высоким средним значением диаметра частиц SiO₂.

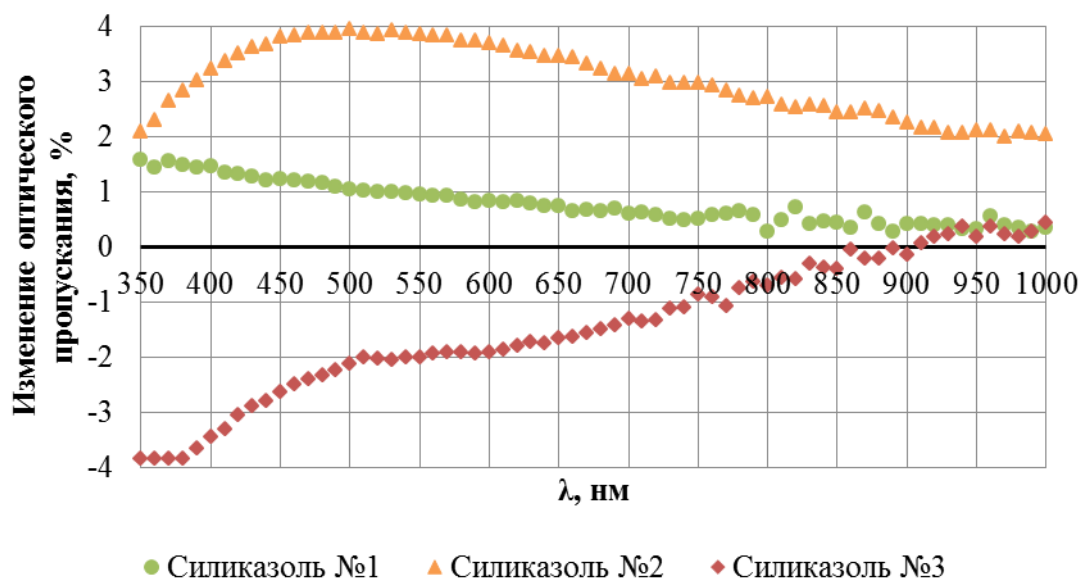


РИС. 1. Изменение оптического пропускания стекол с покрытиями относительно стекол без покрытий.

В результате представленных исследований были определены оптимальные параметры синтеза силиказолей и нанесения просветляющих покрытий на основе наночастиц SiO₂ на стеклянные подложки.

Размер наночастиц в синтезированных коллоидных растворах составлял от 14 до 273 нм. Индексы полидисперсности силиказолей также варьировалась в широком интервале значений – от 0.089 до 0.197.

Наночастицы силиказолей имели рентгеноаморфную структуру, что подтвердилось данными рентгенофазового анализа.

Наибольшее увеличение оптического пропускания в видимом диапазоне длин волн (максимум, приблизительно, 4%, λ≈450-550 нм) было зафиксировано для образца композиционного стекла, полученного из силиказоля со средним диаметром частиц 117 нм, и низким индексом полидисперсности - 0.089.

Из рис.2 видно, что просветляющее покрытие состоит из слоев наночастиц SiO₂, за счет неплотной упаковки которых оно имеет пористую структуру.

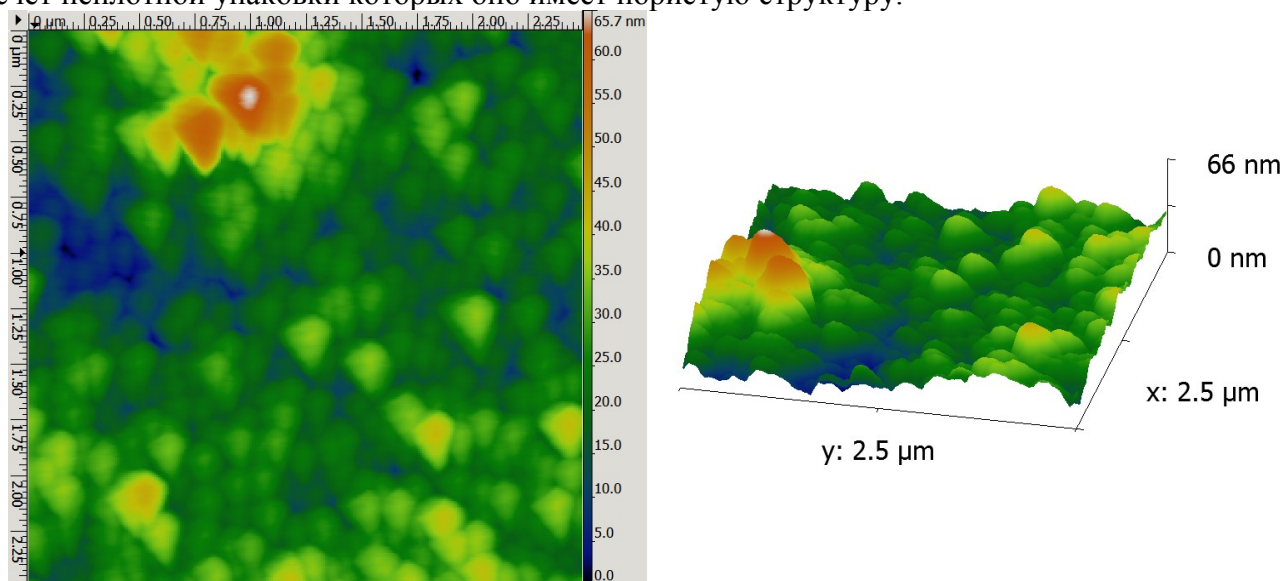


РИС. 2. Изображения рельефа поверхности просветляющего покрытия на основе наночастиц SiO₂.

Подробный обзор литературных источников показал, что создание просветляющих покрытий на основе наночастиц SiO₂ является перспективным направлением для

исследований, в связи с возможностью получения композиционных стекол с высокой оптической пропускаемостью, посредством экономичного и относительно простого технологического процесса. [4]

Была отработана методика синтеза силиказолой и нанесения покрытий на стеклянные подложки методом окунания.

В результате исследований было выявлено, что варьируя размеры и полидисперсность частиц силиказолой, параметры нанесения покрытий на подложку, **можно получать широкополосные просветляющие покрытия на стекле в оптическом диапазоне от 350 нм до 1000 нм и выше.**

Список литературы

[1] Путилин Э.С. Оптические покрытия. СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. - 230 с.

[2] Thomas I. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44. // Appl. Opt. -1992. – 31. - p.6145.

[3] Lee K., Look J., Harris M.T., McCormick A.V // J. Colloid Interface Sci. - 1997. V. - 194. - p. 78.

[4] Thomas I. High laser damage threshold porous silica antireflective coating // Appl. Opt. - 1986. – 25. – p.1481.