

## Формирование золь-гель методом просветляющих двухслойных $TiO_2-SiO_2$ покрытий

Д.Л. КОВАЛЕНКО, В.Е. ГАЙШУН, В.В. ВАСЬКЕВИЧ,  
Н.А. АЛЕШКЕВИЧ, А.М. ГРИШКЕВИЧ

В работе представлен способ получения золь-гель методом просветляющих  $TiO_2-SiO_2$  покрытий на основе различных металлоорганических соединений титана и кремния. Представлена методика синтеза и описаны оптимальные параметры, влияющие на свойства синтезированных покрытий. Исследованы механические свойства стойкости к истиранию покрытий, сформированных на поверхности стеклянных линз. Проведен теоретический расчет коэффициента отражения двухслойных  $TiO_2-SiO_2$  покрытий. Представлен спектр пропускания полученных покрытий.

**Ключевые слова:** золь-гель технология, просветляющие покрытия, коэффициент отражения.

The method of synthesis of sol-gel  $TiO_2-SiO_2$  antireflective coatings based on various organometallic compounds of titanium and silicon is presented at the article. It is also described the way of synthesis and the optimal parameters which affect the properties of the obtained coatings. The mechanical resistance to the abrasion of coatings formed on the surface of the glass lenses was studied. The theoretical calculation of reflection coefficient of double-layer  $TiO_2-SiO_2$  coatings was also made. The article shows the transmission spectrum of obtained coatings as well.

**Keywords:** sol-gel technology, antireflective coatings, reflection coefficient.

### *Введение*

Просветляющие оптические покрытия являются важной составляющей оптических систем, состоящих из большого количества линз или других оптических компонентов, где необходима максимально возможная энергия света. Просветляющие покрытия помогают производить более яркие изображения. Просветляющие покрытия также уменьшают интенсивность паразитных изображений, которые иногда возникают в оптических системах многократными отражающими поверхностями. Основная задача просветляющих покрытий – увеличение спектрального диапазона и уменьшение остаточного отражения [1].

В настоящее время просветление линз осуществляется с помощью покрытий, получаемых вакуумными методами (PVD, CVD). В роли таких покрытий выступают однослойные алмазоподобные покрытия или покрытия на основе фтористого магния  $MgF_2$ , а также двухслойные покрытия, нижним слоем которых является двуокись кремния, защищенная алмазоподобным верхним слоем. Вакуумные покрытия формируются при температурах свыше  $1000^\circ C$ . Более экономичным и энергетически выгодным является золь-гель метод нанесения просветляющих покрытий. Тонкие пленки могут быть получены на основе синтеза пленкообразующего раствора на основе различных металлоорганических соединений кремния, титана, циркония и др. [2]–[3].

При помощи золь-гель технологии можно получить двухслойное просветляющее покрытие. Причем для снижения коэффициента отражения можно синтезировать системы двух типов. В одном случае многослойная просветляющая система состоит из слоёв с чередующимися показателями преломления, толщины которых могут быть одинаковыми. В другом случае система состоит из слоёв с разными показателями преломления, но толщины таких слоёв кратны.

### *Синтез просветляющих двухслойных золь-гель $TiO_2-SiO_2$ покрытий*

Схема синтеза покрытий представлена на рисунке 1.

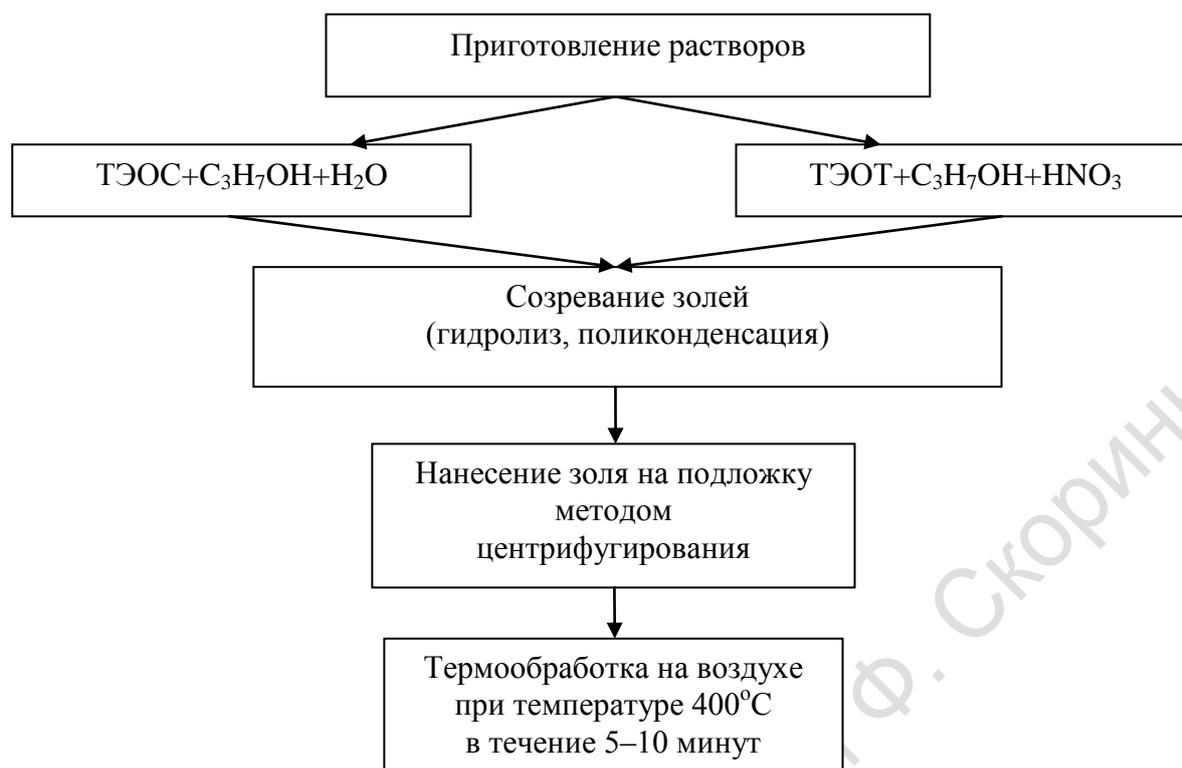


Рисунок 1 – Схема синтеза покрытий

Пленкообразующие растворы были приготовлены следующим образом. Требуемое количество тэтроэтилортосиликата и метилтриэтоксисилана заливали изопропиловым спиртом и перемешивали. Затем добавляли 0,1N водный раствор  $\text{HNO}_3$ . Важно учесть факт, что при взаимодействии титана с водой образуется гидроксид титана, поэтому приготовление золь с титаном производили без воды. Полученные смеси перемешивали. Приготовленные золи перед нанесением на подложку помещаются в ультразвуковую ванну на 20 минут.

Для просветляющего покрытия золи наносились друг на друга. В качестве нижнего слоя служит покрытие на основе титана, а верхнего – покрытие на основе диоксида кремния. Чтобы определить оптимальный расход золя, были проведены исследования и установлено минимальное количество пленкообразующего раствора, необходимое для формирования покрытия на подложках различного размера. В среднем расход раствора при обработке одного  $\text{м}^2$  составлял порядка  $0.03 \text{ м}^3$  (таблица 1).

Таблица 1 – Расход раствора

Диаметр детали, м	Количество раствора, $10^{-4} \text{ м}^3$
0.1	0,5–1
0.1–0.2	1–3
0.2–0.3	3–5
0.4–0.45	10–12
0.65–0.7	25–28
0.8–1	40–60

После нанесения золя подложку помещали в муфельную печь для термообработки. Образцы нагревали до температуры  $300\text{--}500^\circ\text{C}$ . Время выдержки составляло 30 минут.

**Исследование механической стойкости к истиранию полученных покрытий**

Наиболее подходящими методами определения механической прочности тонких диэлектрических пленок являются те, которые основаны на определении прочности пленок к истиранию. Для определения механической прочности тонких прозрачных покрытий чаще всего применяют метод истирания. Это ближе к реальным условиям как изготовления разнообразных изделий с тонкими покрытиями, так и их эксплуатации.

В данной работе механическая прочность полученных двухслойных TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> тонких золь-гель пленок, нанесенных на линзу, может быть охарактеризована сопротивляемостью к истиранию. Прочность покрытий определялась методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из резины средней плотности, через батистовую прокладку при следующих параметрах:

плотность резины, кг/м <sup>3</sup> .....	1200–1500,
частота вращения, мин <sup>-1</sup> .....	30–100,
число оборотов .....	3000,
нагрузка на наконечник, г .....	200,
расстояние от оси вращения, мм .....	5.

Результаты исследования показывают, что полученные просветляющие двухслойные TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> покрытия устойчивы к истиранию (более 3000 циклов) и могут применяться в оптической промышленности.

**Теоретический расчет коэффициента отражения TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> покрытий**

Для расчета коэффициента отражения R была построена модель системы **Стекло – TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> – Воздух** (рисунок 2). Нижним слоем выступает покрытие на основе диоксида титана, а верхним слоем – покрытие на основе диоксида кремния.

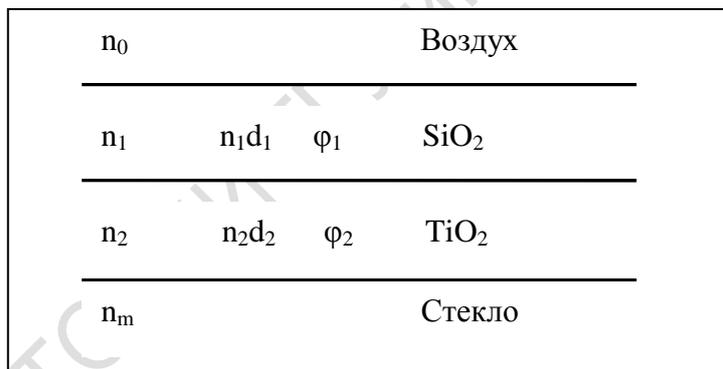


Рисунок 2 – Структурная схема двухслойного покрытия

Для расчетов коэффициента отражения двухслойных покрытий брали следующие значения:

- n<sub>0</sub> = 1
- n<sub>1</sub> = 1,512
- n<sub>2</sub> = 1,687
- n<sub>m</sub> = 1,4 (для стекла)
- d<sub>1</sub> = 7,982 нм, рассчитано n<sub>2</sub>d<sub>2</sub> = 12,707344
- d<sub>2</sub> = 5,305 нм, рассчитано n<sub>2</sub>d<sub>2</sub> = 8,949535
- d<sub>3</sub> = 5,305 нм, рассчитано n<sub>3</sub>d<sub>3</sub> = 8,949535

Проведем расчет коэффициента отражения двухслойных покрытий [1].

Определим фазовые толщины слоев по формулам:

$$\varphi_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda},$$

$$\varphi_2 = \frac{2\pi n_2 d_2}{\lambda}.$$

Волновой фронт падающего излучения плоский. Показатели преломления от толщины не зависят, и толщины слоёв постоянны вдоль всей границы раздела.

В нашем случае матрица интерференции двухслойной системы описывается как произведение матриц двух слоёв:

$$M = \begin{bmatrix} \cos \varphi_1 & i \frac{1}{n_1} \sin \varphi_1 \\ in_1 \sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos \varphi_2 & i \frac{1}{n_2} \sin \varphi_2 \\ in_2 \sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 \end{bmatrix}.$$

Толщины слоёв не совпадают, и показатели преломления их также различаются. Напишем элементы результирующей матрицы интерференции:

$$\begin{cases} m_{11} = \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \frac{n_2}{n_1} \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \\ m_{12} = \frac{1}{n_1} \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \frac{1}{n_2} \sin \varphi_2 \cos \varphi_1 \\ m_{21} = n_1 \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + n_2 \sin \varphi_2 \cos \varphi_1 \\ m_{22} = \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \frac{n_1}{n_2} \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \end{cases}$$

Диагональные матричные элементы, как и элементы первой матрицы, – это безразмерные элементы относительно показателя преломления, относительно фазовой толщины они все имеют размерность. Первый элемент второго столбца имеет размерность обратную показателю преломления, второй элемент первого столбца имеет размерность пропорциональную показателю преломления. Детерминант матрицы равен единице.

Определим величину амплитудного коэффициента отражения такой плёночной системы, а дальше будем исследовать его свойства и оценим возможности его изменений. Амплитудный коэффициент отражения такой системы:

$$r = \frac{(n_0 m_{11} - n_m m_{22}) - i(n_0 n_m m_{12} - m_{21})}{(n_0 m_{11} + n_m m_{22}) + i(n_0 n_m m_{12} + n_1 m_{21})}.$$

С учётом ранее полученных значений элементов матрицы можно записать выражения для коэффициента отражения в следующем виде:

$$r = \frac{a_1 + ib_1}{a_2 + ib_2}, \quad \begin{cases} a_1 \\ a_2 \end{cases} = (n_0 \mp n_m) \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \left( \frac{n_0 n_2}{n_1} \mp \frac{n_m n_1}{n_2} \right) \sin \varphi_1 \sin \varphi_2, \\ \begin{cases} b_1 \\ b_2 \end{cases} = \left( \frac{n_0 n_m}{n_1} \mp n_1 \right) \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \left( \frac{n_0 n_m}{n_2} \mp n_2 \right) \sin \varphi_2 \cos \varphi_1.$$

Таким образом, мы получили выражение для амплитудного коэффициента отражения. Энергетический коэффициент отражения есть квадрат модуля амплитудного коэффициента отражения. Это есть сумма квадратов действительной и мнимой части числителя и знаменателя:

$$R = \frac{a_1^2 + b_1^2}{a_2^2 + b_2^2}.$$

Коэффициент отражения будет периодической функцией, если  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  будут кратны друг другу, тогда легко определяется период этой функции. Здесь можно сказать, что период этой функции не всегда будет равен  $\pi$ , как это было в случае одного слоя. Это зависит от того, как соотносятся оптические толщины  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

Ниже приведем таблицу рассчитанных значений фазовых толщин и коэффициента отражения для видимой области. Результаты рассчитанных значений фазовых толщин и коэффициента отражения приведены в таблице 2.

Таблица 2 – рассчитанные теоретически значения фазовых толщин и коэффициент отражения для видимой области

Длина волны, $\lambda$	Фазовая толщина, $\varphi_{\text{SiO}_2}$	Фазовая толщина, $\varphi_{\text{TiO}_2}$	Коэффициент отражения, $R$
300	0,187344	0,106986	3,51%
350	0,16058	0,091702	3,43%
400	0,140508	0,080239	3,37%
450	0,124896	0,071324	3,33%
500	0,112406	0,064191	3,30%
550	0,102187	0,058356	3,28%
600	0,093672	0,053493	3,27%
650	0,086466	0,049378	3,25%
700	0,08029	0,045851	3,24%
750	0,074937	0,042794	3,23%
800	0,070254	0,04012	3,23%
850	0,066121	0,03776	3,22%
900	0,062448	0,035662	3,21%

Из таблицы видно, что коэффициент отражения в видимой области изменяется от 3,2% до 3,5%. Это значит, что данные двухслойные покрытия с нижним слоем на основе титана и верхним слоем на основе кремния можно считать просветляющими в видимом диапазоне света.

### *Исследование спектров пропускания $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ покрытий*

На рисунке 3 представлен спектр пропускания в видимой области  $\text{TiO}_2$  покрытия и двухслойного  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытия, нанесенных на линзы ОАО «Завод-Оптик».

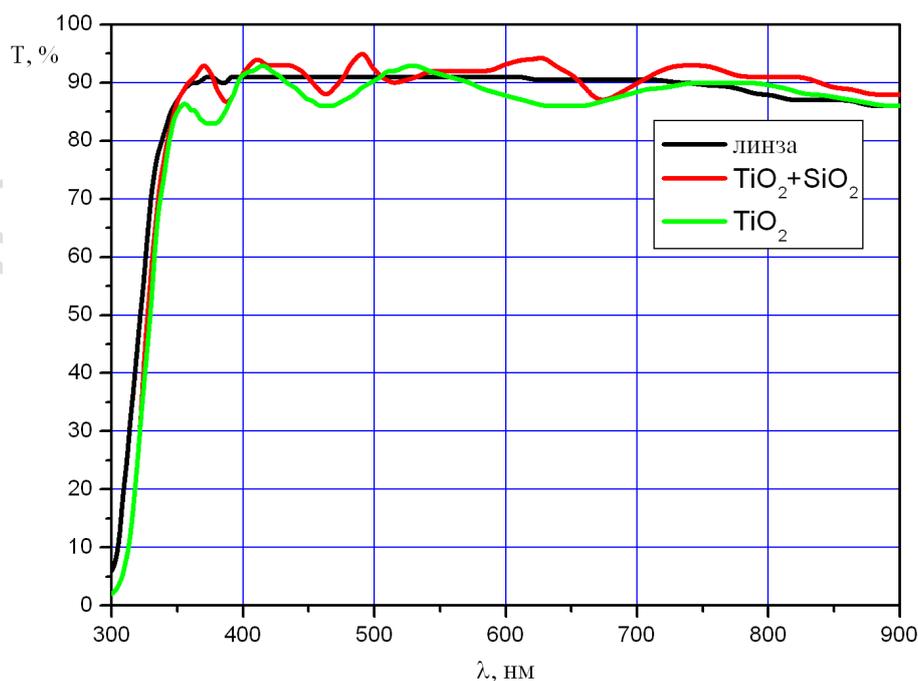


Рисунок 3 – Спектр пропускания  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытий, нанесенных на линзы

Из графика видно, что двухслойное  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытие является просветляющим и имеет вид кривой с чередующимися максимумами (94–96%) и минимумами (85–87%). Покрытие имеет интерференционный вид, что присуще просветляющим покрытиям. Данный график согласуется с рассчитанными ранее коэффициентами отражения.

Однослойное покрытие  $\text{TiO}_2$  также имеет интерференционный вид, но положение максимумов и минимумов ниже, чем у двухслойного покрытия.

### *Заключение*

Золь-гель методом получены просветляющие двухслойные  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытия, сформированные на поверхности очковых линз ОАО «Завод-Оптик». Исследование механической стойкости показало, что двухслойные просветляющие  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытия отвечают оптическим стандартам прочности покрытий.

Теоретический расчет коэффициентов отражения  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытий на поверхности стеклянной линзы показал, что при толщине пленки 0,1 мкм и показателях преломления подложки  $n = 1,45$  и пленок  $n_1 = 1,512$ ,  $n_2 = 1,687$  данные покрытия обладают пропусканием 95–97% в видимой области. Коэффициент отражения данных пленок составляет от  $R = 0,032$  до  $R = 0,035$ , что согласуется с представленным оптическим спектром пропускания данных покрытий в видимой области спектра.

### **Литература**

1. Путилин, Э.С. Оптические покрытия : уч. пос. по курсу «Оптические покрытия» / Э.С. Путилин. – СПб. : Государственный университет «ИТМО», 2005. – 201 с.
2. Борисенко, А.И. Тонкопленочные стекломалево́е и стеклокерамические покрытия / А.И. Борисенко, А.В. Николаев. – Л. : Наука, 1970.
3. Петровский, Г.Т. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразованных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезёма / Г.Т. Петровский, В.С. Шашкин, А.К. Яхкинд // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23, № 1. – С. 43–54.