

# НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 271–280  
*Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 271–280  
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-271-280>, EDN: TIYSOS

Научная статья  
УДК 541.11

## Широкополосные композитные нанопористые покрытия на основе $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$ для увеличения прозрачности стекла

Н. А. Малофеева<sup>3</sup>, И. Н. Михайлов<sup>1,3</sup>, С. С. Волчков<sup>1</sup>, М. Ю. Васильков<sup>1,2</sup>,  
И. Д. Кособудский<sup>1,3</sup>, Н. М. Ушаков<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Россия, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая, д. 38

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

<sup>3</sup>Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Малофеева Наталья Алексеевна, магистрант кафедры химии и химической технологии материалов Физико-технического института, [natkammalofeeva@yandex.ru](mailto:natkammalofeeva@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0004-2094-7856>

Михайлов Илья Николаевич, <sup>1</sup>младший научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; <sup>3</sup>аспирант кафедры физики Физико-технического института, [ilya98mih@yandex.ru](mailto:ilya98mih@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4231-0130>

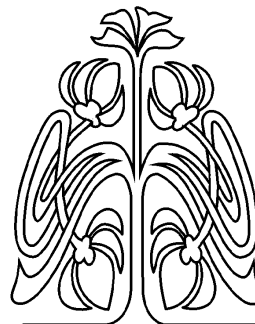
Волчков Сергей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники, [volchkov93@bk.ru](mailto:volchkov93@bk.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

Васильков Михаил Юрьевич, кандидат технических наук, <sup>1</sup>старший научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; <sup>2</sup>доцент кафедры физической химии Института химии, [vasilk.mikhail@yandex.ru](mailto:vasilk.mikhail@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

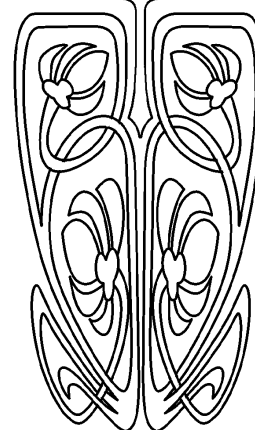
Кособудский Игорь Донатович, доктор химических наук, <sup>1</sup>ведущий научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; <sup>3</sup>профессор кафедры химии и химической технологии материалов Физико-технического института, [ikosobudskiy@gmail.com](mailto:ikosobudskiy@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-5970-3857>

Ушаков Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, <sup>1</sup>главный научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; <sup>2</sup>профессор кафедры физики твёрдого тела, [ntu@bk.ru](mailto:ntu@bk.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1647-2726>

**Аннотация.** Методом золь-гель технологии получены силикатные мезопористые просветляющие покрытия на основе композиций  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$  для стеклянных пластин. Для исследования оптических показателей золь были приготовлены базовый золь  $\text{SiO}_2$  и золи  $\text{SiO}_2$  с добавлением ацетата цинка и ацетата меди (6% и 10% по массе диоксида кремния). Полученные золи наносились на стекла методом адсорбции из раствора (dip-coating) при комнатной температуре ( $23 \pm 10^\circ\text{C}$ ). Скорость извлечения из раствора варьировали от 105 до 160 мм/мин. Стекла с нанесенными на обе стороны покрытиями сушили при комнатной температуре до образования пленки и подвергали термообработке в муфельной печи при температуре  $500^\circ\text{C}$ . В момент отжига происходило разложение солей меди и цинка и формирование композитного состава плёнок  $\text{SiO}_2@\text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ . Определено, что толщина покрытий на стекле варьировалась от  $(95 \pm 20)$  до  $(137 \pm 7)$  нм при скорости вытягивания 105 и 160 мм/мин соответственно. Спектральные измерения оптического пропускания и отражения стекол с мезопористыми покрытиями проводились в диапазоне 400–800 нм. Приведены



**НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ**





результаты измерения спектров прозрачности стекла с двухсторонними однослойными покрытиями из зольей с разным составом и скоростью вытягивания. Показано, что мезопористые композитные покрытия  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$  с разным составом демонстрируют увеличение прозрачности стекла на 2-3% в оптическом диапазоне 400–800 нм.

**Ключевые слова:** золь-гель технология, композиция  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$ , мезопористое просветляющее покрытие, одно- и двухслойное композитное покрытие, защитное стекло

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН (проект № FFWZ-2022-0002).

**Для цитирования:** Малюфеева Н. А., Михайлов И. Н., Волчков С. С., Васильков М. Ю., Кособудский И. Д., Ушаков Н. М. Широкополосные композитные нанопористые покрытия на основе  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$  для увеличения прозрачности стекла // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 271–280. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-271-280>, EDN: TIYSOS

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Broadband single- and double-layer composite nanoporous coatings based on $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$ to increase glass transparency

N. A. Malofeeva<sup>3</sup>, I. N. Mikhailov<sup>1,3</sup>, S. S. Volchkov<sup>1</sup>, M. Yu. Vasilkov<sup>1,2</sup>, I. D. Kosobudsky<sup>1,3</sup>, N. M. Ushakov<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Saratov Branch of the Institute of RadioEngineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 38 Zelyonaya St., Saratov 410019, Russia

<sup>2</sup>Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

<sup>3</sup>Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politekhnikeskaya St., Saratov 410054, Russia

Natalya A. Malofeeva, [natkammalofeeva@yandex.ru](mailto:natkammalofeeva@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0004-2094-7856>

Ilya N. Mikhailov, [ilya98mih@yandex.ru](mailto:ilya98mih@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4231-0130>

Sergei S. Volchkov, [volchkov93@bk.ru](mailto:volchkov93@bk.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

Mikhail Yu. Vasilkov, [vasilk.mikhail@yandex.ru](mailto:vasilk.mikhail@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

Igor D. Kosobudsky, [ikosobudskyi@gmail.com](mailto:ikosobudskyi@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-5970-3857>

Nickolai M. Ushakov, [nmu@bk.ru](mailto:nmu@bk.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1647-2726>

**Abstract. Background and Objectives:** Using sol-gel technology, silicate mesoporous single layer coatings based on  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$  compositions were obtained to increase glass transparency. The phase composition and properties of powders obtained from dried sols were studied. The optical properties of the obtained silicon oxide sols were explored by the turbidimetric method. To identify the characteristics of gelation and coagulation, a spectrophotometric study of the silicon oxide sol was carried out. The resulting sols were applied to glass by adsorption from solution (dip-coating) at room temperature ( $23 \pm 10^\circ\text{C}$ ). The rate of extraction from the solution varied from 105 to 160 mm/min. Glasses with coatings applied to both sides were dried at room temperature until a film formed and subjected to heat treatment in a muffle furnace at a temperature of  $500^\circ\text{C}$ . At the moment of annealing, the decomposition of copper and zinc salts and the formation of a composite composition of  $\text{SiO}_2@\text{CuO}$  and  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  films occurred. Spectral measurements of the transmittance and reflection of glasses with single layer mesoporous coatings were carried out in the range of 400–800 nm. **Materials and Methods:** To obtain sols with copper and zinc, metal salts  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (6% or 10% by weight  $\text{SiO}_2$ ) were added to the  $\text{SiO}_2$  sol. Using a magnetic stirrer, the resulting mixtures were stirred at room temperature for  $15 \pm 0.5$  min. To study the optical properties of the sols, a base  $\text{SiO}_2$  sol and  $\text{SiO}_2$  sols with the addition of zinc acetate and copper acetate (6% and 10% by weight of silicon dioxide) were prepared. After heat treatment, the thickness of the applied coatings was determined by contact method using a Dektac-150 profilometer. It was determined that the thickness of the coatings on glass varied from  $(95 \pm 20)$  to  $(137 \pm 7)$  nm at drawing speeds of 105 and 160 mm/min, respectively. **Results:** The developed methods for producing mesoporous silicate coatings on glass have ensured the creation of homogeneous coatings with good adhesion, uniform thickness and roughness. The results of measuring the transparency spectra of glass with a single layer coating of sols with different compositions and drawing rates have been presented. It has been shown that double-sided single-layer mesoporous  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$  composite coatings with different compositions demonstrate an increase in glass transparency by 2-3% in a wide optical range of 400–1000 nm. **Conclusion:** The proposed composition of compositions in single layer film structures makes it possible to solve the problem of broadband antireflection of glasses in a wide range of optical wavelengths (400–1000 nm).

**Keywords:** sol-gel technology, composition of  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$ , mesoporous antireflection coating, single layer composite coating, protective glass

**Acknowledgments:** The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the State Assignment of the V. A. Kotelnikov IRE of RAS (project No. FFWZ-2022-0002).

**For citation:** Malofeeva N. A., Mikhailov I. N., Volchkov S. S., Vasilkov M. Yu., Kosobudsky I. D., Ushakov N. M. Broadband single- and double-layer composite nanoporous coatings based on  $\text{SiO}_2@\text{CuO}(\text{ZnO})$  to increase glass transparency. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 271–280 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-271-280>, EDN: TIYSOS

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## Введение

Оптические просветляющие метаматериалы находят широкое применение в качестве антиот-

ражающих и защитных покрытий для создания новой элементной базы оптоэлектроники, оптического хранения информации и преобразования



солнечной энергии. Нанесение защитных покрытий на стеклянные детали оптоэлектронных устройств производится для повышения механической и химической устойчивости их поверхности. Для этой цели на поверхность детали наносят прозрачную химически устойчивую пленку, например окислов кремния, титана, тантала. Просветляющие покрытия, нанесенные на поверхность химически нестойких стекол, также выполняют функцию защитного покрытия. Оптические просветляющие метаматериалы – это композиты, обладающие уникальными оптическими свойствами, отсутствующими в природных материалах [1–3].

Мезоструктурированные и мезопористые композиционные материалы являются новым классом оптических материалов. Регулярно расположенные поры, обнаруженные в мезопористых материалах (только неорганических), обеспечивают большую площадь поверхности для лучшего диспергирования оптически активных компонентов и обеспечивают быструю диффузию для оптических датчиков. В обзоре [4] обсуждаются результаты исследований и методы, используемые для производства оптически функционализированных мезоструктурированных и мезопористых материалов. Среди мезопористых композиционных материалов важное место занимают силикатные мезопористые материалы из-за их чрезвычайно большой площади поверхности в сочетании с большими и однородными порами [5, 6].

В работах [7, 8] исследованы структура и свойства плотного и пористого однослойных просветляющих покрытий на основе фрактальных и сферических частиц диоксида кремния для силикатного стекла, полученных методом золь-гель технологии. Использование однородных по химическому составу однослойных покрытий позволяет управлять оптическими свойствами таких покрытий только путём изменения топологии наночастиц диоксида кремния (фрактальная и сферическая формы наночастиц). В результате эллипсомерии было определено, что покрытие на основе фрактальных частиц  $\text{SiO}_2$  имеет эффективный показатель преломления, характерный для плотного аморфного диоксида кремния ( $n_2 \approx 1.45$  на  $\lambda = 500$  нм). Покрытие на основе сферических частиц  $\text{SiO}_2$  обладает низким эффективным показателем преломления – приблизительно 1.28 на  $\lambda = 700$  нм, за счет своей развитой пористости ( $\Pi \approx 40\%$ ), достигаемой неплотной упаковкой частиц и наличием в них мезопор.

Однослойное покрытие на основе фрактальных частиц  $\text{SiO}_2$  толщиной  $90 \pm 4$  нм, нанесенное на обе лицевые поверхности силикатного стекла, позволяет повысить оптическое пропускание материала более чем на 2.5% на  $\lambda \approx 400\text{--}550$  нм при нормальном падении излучения. Однако в данных работах осталось не изученным влияние на спектры прозрачности стекла мезопористых покрытий из золь с разным композитным составом и разными скоростями вытягивания.

Целью настоящей работы явились разработка золь-гель технологических методик создания широкополосных просветляющих покрытий из композитных силикатных мезопористых материалов  $\text{SiO}_2@\text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  для увеличения прозрачности стекла.

## 1. Материалы и методы

В качестве основных исходных компонентов в органической схеме золь-гель синтеза обычно используются элементоорганические соединения, которые на начальных стадиях процесса подвергаются гидролизу и формируют соответствующие гидроксосоединения. В ходе эволюции этих соединений в растворе происходят процессы поликонденсации и образования на начальной стадии мицелл, а затем и наночастиц.

Широкое применение схема органического золь-гель синтеза находит при формировании просветляющих оптических  $\text{SiO}_2$  покрытий. Наиболее распространенными исходными компонентами для синтеза коллоидного раствора (золя) кремнезема являются тетраэтоксисилан (ТЭОС), вода и этиловый спирт. Скорость протекания процессов гидролиза и поликонденсации, размер формирующихся наночастиц и структура золя сильно зависят от концентрации исходных компонентов, кислотности раствора и температуры синтеза. Гидролиз ТЭОС происходит в присутствии органических растворителей (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол), а также катализаторов на основе кислот или щелочей. Получение золя диоксида кремния происходило в соответствии со следующей методикой. В реакционном сосуде готовилась смесь из 1.468 М этилового спирта (92–95%) и 0.009 М уксусной кислоты (лед., х. ч.), в которую после гомогенизации на магнитной мешалке в течение 2–3 минут, порционно по каплям вносилось 0.044 М тетраэтоксисилана (осч, ТУ 6-09-5230-85, ЗАО «Вектон», Россия). Приготовленная смесь дополнительно перемешивалась в течение  $15 \pm 1$  мин,



после чего хранилась в плотно закрытом сосуде при комнатной температуре для дальнейшего протекания гидролиза ТЭОС с формированием прозрачного раствора золя диоксида кремния.

В случае получения золь SiO<sub>2</sub> с оксидами меди и цинка дополнительно на стадии смешения уксусной кислоты и этилового спирта в смесь добавлялись навески кристаллогидратов солей (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>O (х. ч.) и Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (х. ч.) в концентрации 6 и 10 мас.% по отношению к конечной массе SiO<sub>2</sub>, образованной в результате полного гидролиза ТЭОС.

Полученные золи наносились на стеклянные подложки методом адсорбции из раствора (dip-coating) при комнатной температуре (23 ± 2°C) со скоростью извлечения от 105 до 160 мм/мин. После нанесения покрытий образцы сушились при комнатной температуре до образования пленки и подвергались термообработке в муфельной печи в воздушной атмосфере в соответствии с режимом, представленным на рис. 1. В момент отжига при температуре 500 ± 5°C происходило термическое разложение солей меди и цинка и формирование композитного состава плёнок SiO<sub>2</sub>@CuO и SiO<sub>2</sub>@ZnO.

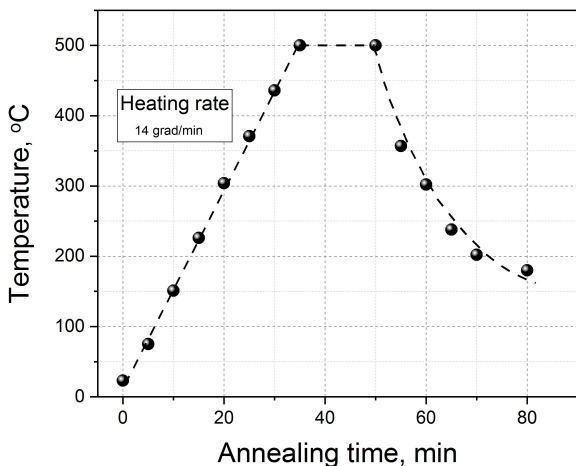


Рис. 1. Температурный режим отжига композитных покрытий на поверхности стеклянных подложек для формирования композитного состава плёнок SiO<sub>2</sub>@CuO и SiO<sub>2</sub>@ZnO

Fig. 1. Temperature setting for annealing of composite coatings on the glass surface to form SiO<sub>2</sub>@CuO and SiO<sub>2</sub>@ZnO composite films

Золи диоксида кремния с добавлением ацетатов металлов в виде коллоидных растворов относятся к дисперсным системам, которые возможно исследовать спектроскопическими методами. Для расчета размеров частиц в дисперсной системе в отсутствие оптического поглощения может быть

использовано уравнение Рэлея, если размеры частиц не более 1/10 длины волны падающего света, или уравнение Геллера для системы, включающей частицы, диаметр которых меньше длины волны падающего света, но больше 1/10 ее величины [9, гл. 15, § 120, Рэлеевское рассеяние в газах и жидкостях; 10].

Уравнение Рэлея:

$$I_p = 24\pi^3 \left( \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{V^2\nu}{\lambda^4} = \frac{FV^2\nu}{\lambda^4} I_0, \quad (1)$$

где  $I_p$  – интенсивность рассеянного света;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $n$ ,  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно;  $V$  – объем частиц;  $\nu$  – концентрация частиц (частичная концентрация) в системе;  $\lambda$  – длина волны падающего света в среде;  $F$  – функция от показателей преломления.

Уравнение Геллера:

$$D = \frac{k}{\lambda^n}, \quad (2)$$

где  $D$  – оптическая плотность системы;  $k$  – константа, не зависящая от длины волны;  $n$  – показатель степени.

Показатель степени длины волны падающего света в уравнении Геллера (2) может изменяться от 1 до 4 в зависимости от диаметра частиц дисперсной фазы (при  $n = 4$  высокодисперсная система обладает рэлеевским светорассеянием).

Оптические свойства полученных золь оксида кремния исследовались турбидиметрическим методом. В течение 5 суток через равные промежутки времени измерялась оптическая плотность коллоидных растворов в видимой области спектра при температуре 22 ± 2°C. Было проведено спектрофотометрическое исследование золя оксида кремния для выявления особенностей гелеобразования и коагуляции.

Для расчета радиуса наночастиц в золях приведем уравнение Рэлея (1) к более удобной для расчетов форме. Для характеристики степени рассеяния света удобно воспользоваться величиной мутности  $\tau$  системы, которая выражается отношением интенсивностей рассеянного и падающего света, отнесенными к единице длины образца:  $\tau = \frac{I_p}{I_0}$ .

С другой стороны, мутность из уравнения Рэлея (1) определяется как  $\tau = \frac{FV^2\nu}{\lambda^4}$ .

Величина мутности связана с оптической плотностью  $D$  соотношением:

$$\tau = \frac{2.3D}{L},$$



где  $L$  – толщина кюветы. Заменяв в уравнении (1) концентрацию наночастиц массовой концентрацией, которая связана с концентрацией наночастиц выражением  $m = \nu \rho_{dp} V$ , где  $\nu$  – концентрация частиц,  $\rho_{dp}$  – плотность дисперсной фазы,  $V$  – объём частицы. Выразив из полученной формулы объём частицы, получаем:

$$V = \left( \frac{1}{F} \right) \frac{\tau \lambda^4 \rho_{pd}}{m}.$$

Здесь  $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0}$ , где  $\lambda_0 = 400$  нм,  $n_0 = 1.363$ .

Из объёма частицы рассчитывается её радиус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}. \quad (3)$$

В расчетах использованы следующие данные: длина кюветы – 0.5 см; плотность дисперсной фазы ( $\text{SiO}_2$ ) – 2.2 г/см<sup>3</sup>; концентрация диоксида кремния в образце – 0.105 г/см<sup>3</sup>; показатель преломления дисперсной фазы  $n = 1.46$ ; показатель преломления дисперсной среды – 95% этанола  $n_0 = 1.363$  [10].

Измерения оптического полихроматического светопропускания (коэффициент пропускания и оптическая плотность) золь проводились на приборе ЛМФ-72 («ЛОМО», Санкт-Петербург, Россия). С помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 380–1000 нм исследовались оптические спектральные свойства пленок. Пленки наносились на обе стороны стеклянной пластины CITOGLASS («МиниМед», Россия), размеры 55×24 мм, толщина 1,0–1,5 мм) методом вытягивания из раствора.

Установка для нанесения покрытий из растворов золь на стеклянные подложки приведена на рис. 2. Стеклянная подложка фиксировалась в зажиме, затем погружалась в золь со скоростью, варьируемой на блоке управления. После того как образец опускался до дна контейнера, установка переключалась в режим вытягивания. На заключительной стадии стеклянные подложки с композитным слоем диоксида кремния подвергались термической обработке в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре  $500 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 15 мин при скорости нагрева  $15 \pm 1$  град/мин и остывания  $15 \pm 1$  град/мин.

Непосредственно после термообработки определялась толщина нанесенных покрытий контактным способом на профилометре Veeco Dektac150 (Veeco Instruments Inc., США), оснащенным стилусом с радиусом кривизны 2.5 мкм,

при силе нажима 6 мН. Определение толщины происходило по нескольким сколам непосредственно на покрытии без повреждения стеклянной подложки.



Рис. 2. Установка для нанесения методом адсорбции из раствора оптических покрытий на основе диоксида кремния на поверхность стеклянных подложек (цвет онлайн)

Fig. 2. Installation for applying by solution adsorption of optical coatings based on silicon dioxide to the glass surface (color online)

Для определения эффективного показателя преломления стекла с покрытием были измерены их спектры оптического отражения. В отсутствие потерь в среде показатель преломления находится из спектра отражения с помощью соотношения [11]

$$n(\lambda) = \frac{1 + R(\lambda) + \sqrt{R(\lambda)}}{1 - R(\lambda)}. \quad (4)$$

Для оценки эффективных параметров композитной смеси можно воспользоваться объёмной долей наполнителя  $f_p = \frac{V_p}{V_m}$  или массовой долей наполнителя  $f_w = \frac{m_p}{m_m}$ , где  $V_p$ ,  $V_m$  – объёмы наполнителя и матрицы,  $m_p$ ,  $m_m$  – массы наполнителя и матрицы соответственно. Объёмная и массовая доли связаны соотношением [12]

$$f_p = \frac{f_w}{f_w + (1 - f_w) \frac{\rho_p}{\rho_m}},$$

где  $\rho_p$ ,  $\rho_m$  – плотности материала наполнителя и матрицы соответственно.



Эффективный показатель преломления пористого покрытия можно определить из уравнения

$$n_{eff} = f_p \cdot n_p + (1 - f_p)n_m,$$

или уравнения Бруггемана, если известны показатели преломления объёмного оксида кремния ( $n_m$ ) и материала, заполняющего объём матрицы ( $n_p$ ), как

$$(1 - P) \frac{n_m^2 - n_{eff}^2}{n_m^2 + 2n_{eff}^2} + P \frac{n_p^2 - n_{eff}^2}{n_p^2 + 2n_{eff}^2} = 0,$$

где  $P$  – пористость покрытия как отношение объёма наночастиц ацетата к объёму матричного покрытия.

## 2. Результаты и их обсуждение

Одним из важнейших параметров получения золей является контроль величины кислотности коллоидных растворов, который осуществлялся потенциометрическим методом. Оказалось, что кислотность золя в течение времени его созревания и перехода в гель изменяется незначительно: для системы ТЭОС +  $Zn(CH_3COOH)_2$  ( $pH = 4.78-4.66$ ) и ТЭОС +  $Cu(CH_3COOH)_2$  ( $pH = 4.29-4.09$ ), оставаясь в пределах слабокислой среды в течение семи суток. При поликонденсации формирование связей Si-O-Si происходит либо с образованием воды, либо спирта, так как рост цепи происходит посредством присоединения мономеров к более крупным частицам. Увеличение роста линейных цепей в золе, состоящих из фрактальных агрегатов, происходит

в кислой среде. Сферическая структура в кислой среде менее проявлена, а выраженная сферическая структура прозрачных золей образуется в щелочной. На поверхностные свойства наночастиц оказывают влияние различные формы гидратированных оксидов кремния, образование которых происходит при различных значениях pH. Наилучшими свойствами для получения золей диоксида кремния характеризуется кислая среда с  $pH < 7$  [6].

В течение 5 суток через равные промежутки времени измеряли оптическую плотность коллоидных растворов в видимой области спектра при температуре 22°C. Было проведено спектрофотометрическое исследование золя оксида кремния для выявления особенностей гелеобразования и коагуляции. Спектральная оптическая плотность золей возрастала со временем выдержки. Наибольшее изменение оптического поглощения наблюдалось в УФ-диапазоне 280–320 нм. На рис. 3 приведены спектры поглощения золя оксида кремния для разного времени выдержки.

Измеренные оптические плотности золей оксида кремния в присутствии ацетата меди имели значения в пределах 0.02–0.045 и ацетата цинка – в пределах 0.13–0.4.

На основании формул (1)–(3) и измеренных оптических плотностей золей были рассчитаны размеры наночастиц для золей оксида кремния в присутствии ацетата меди и ацетата цинка. На рис. 4 приведены результаты расчета размеров наночастиц для золей оксида кремния в присут-

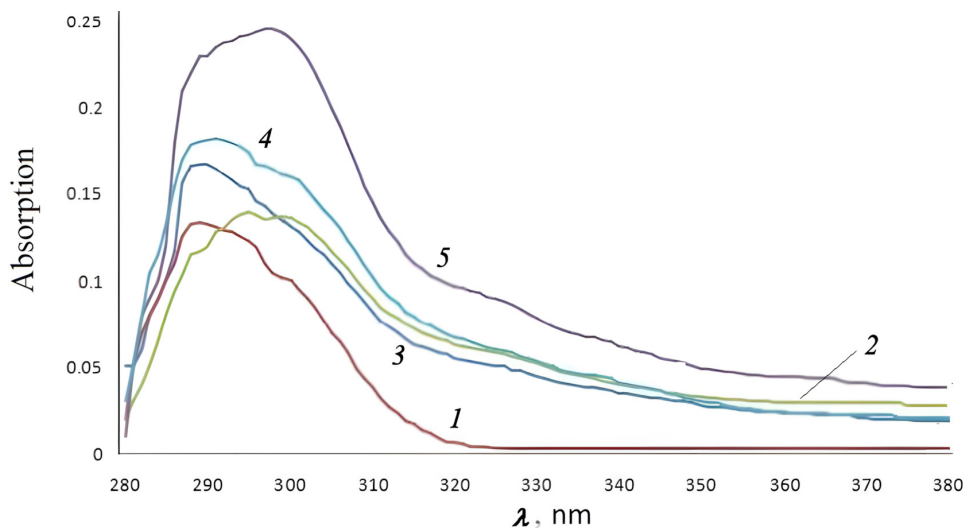


Рис. 3. Спектры поглощения золя  $SiO_2$ : кривая 1 – 0; кривая 2 – 24 ч; кривая 3 – 72 ч; кривая 4 – 96 ч; кривая 5 – 120 ч (цвет онлайн)

Fig. 3. Absorption spectra of  $SiO_2$  sol: curve 1 – 0 hours; curve 2 – 24 hours; curve 3 – 72 hours; curve 4 – 96 hours; curve 5 – 120 hours (color online)





ствии ацетата меди и ацетата цинка в зависимости от времени созревания золей. Из полученных расчетов видно, что наибольший диаметр частиц имеют золи, содержащие ионы цинка, гелеобразование у золей системы  $\text{SiO}_2@ZnACC_2$  происходит быстрее примерно в 2 раза, чем у золей системы  $\text{SiO}_2@CuACC_2$ . Золи, состоящие из оксида кремния и ацетата меди, в течение длительного времени ( $> 15$  суток) имеют наибольшую устойчивость.

Из полученных расчетов видно, что наибольший диаметр частиц имеют золи, содержащие ионы цинка. Экспериментально обнаружено, что гелеобразование у золей системы  $\text{SiO}_2@ZnACC_2$  происходит быстрее примерно в 2 раза, чем у золей системы  $\text{SiO}_2@CuACC_2$ . Золи, состоящие из оксида кремния и ацетата меди в течение длительного времени ( $>15$  суток) имеют наибольшую устойчивость.

После нанесения золей на поверхность стекла и сушки измерялись шероховатость и толщина полученных покрытий. Выявлено, что толщина покрытий линейно увеличивалась с ростом скорости вытягивания подложки из раствора золя. Определено, что толщина покрытий  $\text{SiO}_2$  на стекле варьировалась от  $(95 \pm 20)$  до  $(137 \pm 7)$  нм при скорости вытягивания 105 и 160 мм/мин соответственно. В целом при использовании описанной выше методики, наблюдалось нанесение однослойных двусторонних покрытий с хорошей адгезией и равномерной толщиной.

В таблице приведены данные измерения толщины и шероховатости полученных силикатных мезопористых покрытий на стекле.

**Параметры шероховатости и толщины полученных покрытий**

**Parameters of roughness and thickness of the obtained coatings**

Образец / Sample	Средняя шероховатость, нм / Average roughness, nm	Толщина покрытия, нм / Coating thickness, nm
$\text{SiO}_2$ (160 мм/с) / mm/s	34	98
$\text{SiO}_2 + \text{CuO}$ (10%) (105 мм/мин) / mm/min	35	92
$\text{SiO}_2 + \text{CuO}$ (10%) (160 мм/мин) / mm/min	38	97
$\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ (10%) (105 мм/мин) / mm/min	31	97
$\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ (10%) (160 мм/мин) / mm/min	33	100

Следует отметить связь толщины получаемого покрытия (см. таблицу) с размером наночастиц в золях, размеры которых определены с помощью соотношений (1) и графически представлены на рис. 4. Как следует из данных, приведенных в таблице, при равных скоростях вытягивания толщина покрытия тем больше, чем больше размеры наночастиц в исходном золе.

В целом при использовании описанной выше методики наблюдалось нанесение однородных покрытий с хорошей адгезией, равномерной толщиной и шероховатостью.

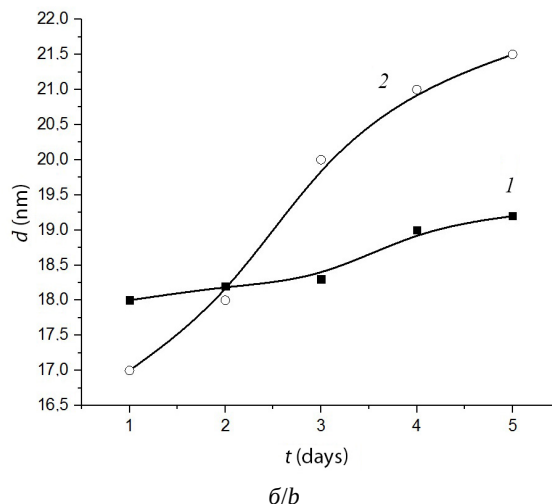
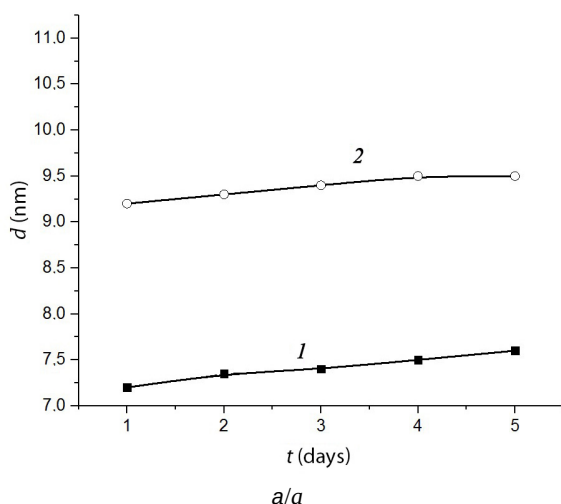


Рис. 4. Расчетные данные диаметра наночастиц композита от времени созревания золя для системы: а –  $\text{SiO}_2@CuACC_2$  6 мас. % (кривая 1) и 10 мас. % (кривая 2); б –  $\text{SiO}_2@ZnACC_2$  6 мас. % (кривая 1) и 10 мас. % (кривая 2)

Fig. 4. Calculated data for the diameter of composite nanoparticles versus the sol maturation time for the system: а –  $\text{SiO}_2@CuACC_2$  6 wt. % (curve 1) and 10 wt. % (curve 2); б –  $\text{SiO}_2@ZnACC_2$  6 wt. % (curve 1) and 10 wt. % (curve 2)



Для проверки наличия в составе плёнки элементов Cu, Zn проведён энергодисперсионный анализ порошка из материала покрытий. На рис. 5 приведены результаты энергодисперсионного анализа, который подтвердил присутствие меди и цинка в образцах композитов.

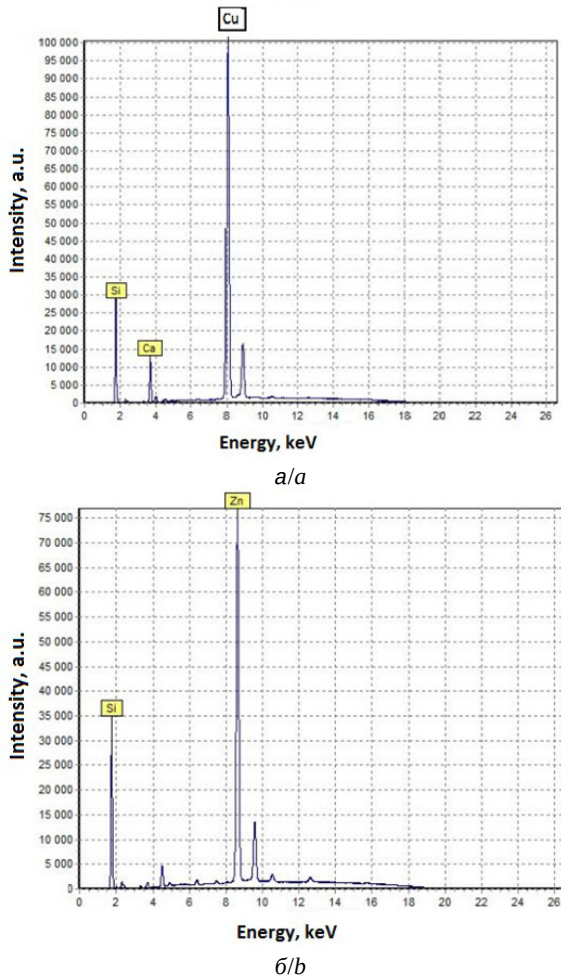


Рис. 5. Энергетический спектр порошка CuO@SiO<sub>2</sub> (а) и порошка ZnO@SiO<sub>2</sub> (б)

Fig. 5. Energy spectrum of CuO@SiO<sub>2</sub> powder (a) and ZnO@SiO<sub>2</sub> powder (b)

Пористость композитного покрытия на стекле существенно влияет на показатель преломления структуры. Расчеты с помощью соотношения (3) показывают, что при изменении пористости от 0 до 21% значения показателя преломления стекла с покрытием уменьшается на 6%.

Известно, что наиболее оптимальными параметрами для однослойного просветляющего покрытия с показателем преломления меньшим показателя подложки являются: показатель преломления покрытия  $n = \sqrt{n_s}$ , где  $n_s$  – показатель преломления подложки и толщина покрытия  $d = \lambda_0/4n$ ,  $\lambda_0$  – длина оптической волны [11].

Для стеклянной подложки с показателем преломления  $n = 1.54$  покрытие должно иметь показатель  $n = 1.24$  и толщину  $d = 109 \pm 1$  нм. Этому условию наиболее соответствует покрытие SiO<sub>2</sub>@CuO(ZnO) (10 мас.%, 160 мм/мин) (рис. 6, кривая 3). Согласно расчетам по формуле Бруггемана (4) минимальный показатель преломления стекла с композитным покрытием SiO<sub>2</sub>@CuO(ZnO) при пористости 21% составил  $n = 1.38 \pm 0.01$ .

На рис. 6 приведены спектральные зависимости показателя преломления стекла без покрытия, стекла с покрытием из оксида кремния без добавок и стекла с покрытием из SiO<sub>2</sub>@CuO(ZnO) (10 мас.%, 160 мм/мин).

На рис. 7 показаны результаты измерения спектров прозрачности стекла  $T_{sc}(\lambda)$  и  $T_{sz}(\lambda)$

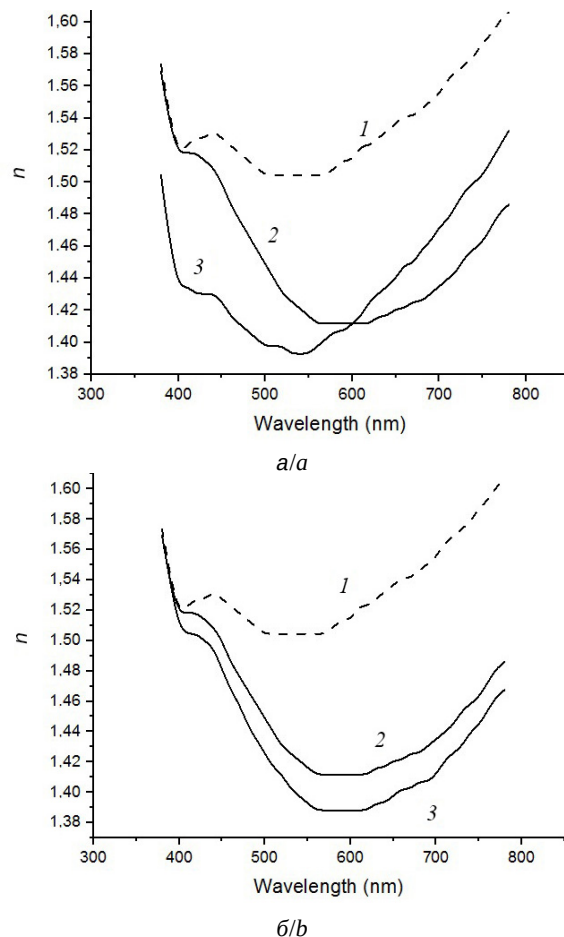


Рис. 6. Спектральные зависимости показателя преломления стекла без покрытия (кривая 1), стекла с покрытием из оксида кремния без добавок (кривая 2) и стекла с покрытием 10 мас.%, 160 мм/мин (кривая 3): а – SiO<sub>2</sub>@CuO, б – SiO<sub>2</sub>@ZnO

Fig. 6. Spectral dependences of the refractive index of glass without coating (curve 1), glass coated with silicon oxide without additives (curve 2) and glass coated with 10 wt%, 160 mm/min (curve 3): a – SiO<sub>2</sub>@CuO, b – SiO<sub>2</sub>@ZnO



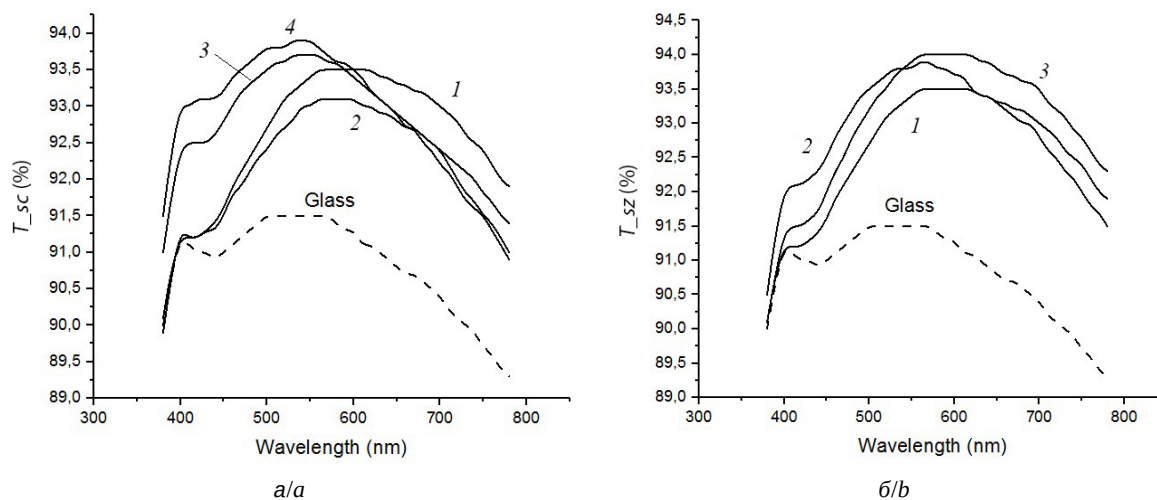


Рис. 7. Спектры прозрачности стекла с однослойным покрытием из  $\text{SiO}_2$  (кривая 1); а –  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (6%, 105 мм/мин) (кривая 2),  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (10%, 105 мм/мин) (кривая 3),  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (10%, 160 мм/мин) (кривая 4); б –  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (6%, 105 мм/мин) (кривая 2),  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (10%, 160 мм/мин) (кривая 3)

Fig. 7. Transparency spectra of glass with a single-layer coating of  $\text{SiO}_2$  (curve 1); а –  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (6%, 105 mm/min) (curve 2),  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (10%, 105 mm/min) (curve 3),  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (10%, 160 mm/min) (curve 4); б –  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (6%, 105 mm/min) (curve 2),  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  (10%, 160 mm/min) (curve 3)

с однослойным двухсторонним покрытием с разным составом и скоростью вытягивания. Для сравнения следует указать, что максимальное пропускание самой стеклянной подложки не превышает 92% в диапазоне длин оптических волн 400–800 нм.

Использование покрытия из композиции  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  с толщинами 97 и 100 нм, близкими к требуемой  $1/4$  волновой толщине (рис. 7, б, кривые 2 и 3), повышает прозрачность стекла по сравнению с композицией  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  в диапазоне 400–800 нм.

Таким образом, можно считать, что выбранный состав композиций в однослойных плёночных структурах позволяет решить задачу широкополосного просветления защитных стёкол в видимом диапазоне оптических длин волн.

### Заключение

Разработаны технологические методики получения зольей на основе добавления в золи  $\text{SiO}_2$  солей металла  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  с в концентрации 6 мас.% и 10 мас.% по отношению к конечной массе  $\text{SiO}_2$ . Покрытия наносились на подложки из натрий-кальциевого силикатного стекла ( $25 \times 75 \times 0,15$  мм) сразу после созревания зольей. Скорость извлечения из раствора варьировали от 105 до 160 мм/мин. Образцы стекла подвергали термообработке в муфельной печи при температуре  $500 \pm 5^\circ\text{C}$ . В момент отжига

происходило разложение солей меди и цинка и формирование композитного состава плёнок  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$ . Толщина композитного слоя  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  составляла от  $(95 \pm 20)$  до  $(137 \pm 7)$  нм. Разработанные методики получения нанопористых силикатных покрытий на стекле обеспечивали создание однородных покрытий с хорошей адгезией, равномерной толщиной и шероховатостью. Приведены результаты измерения спектров прозрачности стекла с однослойным покрытием из зольей с разным составом и скоростью вытягивания. Показано, что двусторонние однослойные мезопористые композитные покрытия  $\text{SiO}_2@(\text{CuO}(\text{ZnO}))$  с разным составом демонстрируют увеличение прозрачности стекла на 2–3% в широком оптическом диапазоне 400–800 нм. Предложенный состав композиций в однослойных плёночных структурах позволяет решить задачу широкополосного просветления защитных стёкол в широком диапазоне длин оптических волн.

### Список литературы

1. Ушаков Н. М., Кособудский И. Д., Васильков М. Ю., Михайлов И. Н. Оптические просветляющие матричные и пористые метаматериалы для устройств оптоэлектроники // Радиотехника и электроника. 2022. Т. 67, № 10. С. 1023–1029. <https://doi.org/10.31857/S0033849422100151>
2. Гуляев Ю. В., Лагарьков А. Н., Никитов С. А. Метаматериалы: фундаментальные исследования и пер-



- спективы применения // Вестн. РАН. 2008. Т. 78, № 5. С. 438–457.
3. Bonilla R. S., Hoex B., Hamer P., Wilshaw P. R. Dielectric surface passivation for silicon solar cells: A review // *Phys. Status Solidi A*. 2017. Vol. 214, iss. 7. P. 1700293–1700323. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700293>
  4. Scott B. J., Wirnsberger G., Stucky G. D. Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13, №. 10. P. 3140–3150. <https://doi.org/10.1021/cm0110730>
  5. Sun J., Cui X., Zhang C., Zhang C., Dinga R., Xu Y. A broadband antireflective coating based on a double-layer system containing mesoporous silica and nanoporous silica // *J. Mater. Chem. C*. 2015. Vol. 3. P. 7187–7194.
  6. AlOthman Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Materials*. 2012. Vol. 5, iss. 12. P. 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
  7. Еськин С. В., Ушаков Н. М. Неструктурированные антиотражающие покрытия на основе аморфного диоксида кремния для силикатного стекла и фотоэлектрических преобразователей // *Нелинейный мир*. 2014. Т. 12, № 2. С. 59–60.
  8. Еськин С. В., Кособудский И. Д., Жималов А. Б., Ушаков Н. М., Кочубей В. И., Захаревич А. М., Горбачев И. А., Горин Д. А., Кульбацкий Д. М. Прозвешивающие покрытия на основе аморфных субмикронных частиц диоксида кремния для силикатного стекла: получение, морфология поверхности, оптические свойства // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8, № 11–12. С. 35–41.
  9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика : учебное пособие для вузов : в 10 т. Т. 8 : Электродинамика сплошных сред. 3-е изд., исправл. М. : Наука, 1992. С. 582–583.
  10. Слепнева Л. М., Горбунова В. А., Слепнев Г. Е. Расчет размеров частиц гидрозоля диоксида титана // *Science & Technique*. 2014. № 14. С. 55–59.
  11. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М. : Наука, 1970. 856 с.
  12. Xu G., Zhang J., Zang X., Sugihara O., Zhao H., Cai B. 0.1–20 THz ultra-broadband perfect absorber via a flat multi-layer structure // *OPTICS EXPRESS*. 2016. Vol. 24, № 20. P. 23177–23185. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.24.023177>
  - vol. 67, no. 10, pp. 1023–1029. <https://doi.org/10.31857/S0033849422100151> (in Russian).
  2. Gulyayev Yu. V., Lagarkov A. N., Nikitov S. A. Metamaterials: Basic research and potential applications. *Vestnik Rossijskoj Akademii Nauk*, 2008, vol. 78, no. 3, pp. 268–278 (in Russian).
  3. Bonilla R. S., Hoex B., Hamer P., Wilshaw P. R. Dielectric surface passivation for silicon solar cells: A review. *Phys. Status Solidi A*, 2017, vol. 214, iss. 7, pp. 1700293–1700323. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700293>
  4. Scott B. J., Wirnsberger G., Stucky G. D. Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications. *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, no. 10, pp. 3140–3150. <https://doi.org/10.1021/cm0110730>
  5. Sun J., Cui X., Zhang C., Zhang C., Dinga R., Xu Y. A broadband antireflective coating based on a double-layer system containing mesoporous silica and nanoporous silica. *J. Mater. Chem. C*, 2015, vol. 3, pp. 7187–7194.
  6. AlOthman Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 2012, vol. 5, iss. 12, pp. 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
  7. Eskin S. V., Ushakov N. M. Nanostructured anti-reflection coatings based on amorphous silica for silica glass and solar cells. *Nelineynyj mir*, 2014, vol. 12, no. 2, pp. 59–60 (in Russian).
  8. Eskin S. V., Kosobudskiy I. D., Zhimalov A. B., Ushakov N. M., Kochubey V. I., Zakharevich A. M., Gorbachev I. A., Gorin D. A., Kul'batskiy D. M. Antireflective coatings based on amorphous submicron silica particles for silicate glass: Preparation, morphology of surface, optical properties. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2013, vol. 8, no. 11–12, pp. 35–41 (in Russian).
  9. Landau L. D., Lifshits Ye. M. *Teoreticheskaya fizika : uchebnoe posobie dlya vuzov : v 10 t. T. 8 : Elektrodinamika sploshnykh sred. 3-e izd., ispravl.* [Theoretical physics. Vol. 8: Electrodynamics of continuous media, 3rd ed., revised]. Moscow, Nauka, 1982, vol. VIII, pp. 582–583 (in Russian).
  10. Slepneva L. M., Gorbunova V. A., Slepnev G. Ye. Calculation of the sizes of particles of the hydroelassole of dioxide titanium. *Nauka i tekhnika*, 2014, no. 14, pp. 55–59 (in Russian).
  11. Born M., Vol'f E. *Osnovy optiki* [Fundamentals of optics]. Moscow, Nauka, 1970. 856 p. (in Russian).
  12. Xu G., Zhang J., Zang X., Sugihara O., Zhao H., Cai B. 0.1–20 THz ultra-broadband perfect absorber via a flat multi-layer structure. *OPTICS EXPRESS*, 2016, vol. 24, no. 20, pp. 23177–23185. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.24.023177>

## References

1. Ushakov N. M., Kosobudsky I. D., Vasil'kov M. Yu., Mikhailov I. N. Optical antireflection matrix and porous metamaterials for optoelectronic devices. *Radiotekhnika i elektronika* [Radio engineering and Electronics], 2022,

Поступила в редакцию 20.03.2024; одобрена после рецензирования 03.05.2024; принята к публикации 15.05.2024  
The article was submitted 20.03.2024; approved after reviewing 03.05.2024; accepted for publication 15.05.2024