

УДК 666.762:539.23

UDC 666.762:539.23

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

ELLIPSO-METRIC STUDIES OF NANOCOMPOSITE STRUCTURE OF OXIDE COATINGS

Бородин Юрий Викторович
к.т.н., доцент

Borodin Yury Viktorovich
Cand.Tech.Sci., assistant professor

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., доцент
Томский национальный исследовательский политехнический университет, Томск, Россия

Myshkin Viacheslav Fedorovich
Dr.Sci.Phys.Math., assistant professor
National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н.
Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия

Khan Valery Alekseevich
Dr.Sci.Tech.
Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia

Цель исследования - усовершенствовать процесс определения влагонепроницаемости оксидных покрытий без повреждений изделий из стекла с учетом имеющихся данных

The purpose of research is improving the process of definition of wet strength oxide coverings without damages of products from glass taking into account the available data

Ключевые слова: ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ, ВЛАГОНЕПРОНИЦАЕМОСТЬ, ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Keywords: ELLIPSO-METRY, WET STRENGTH, CHEMICAL RESISTANCE

Увеличивающаяся потребность в оксидных оптических покрытиях требует необходимости внедрения эффективных и экспрессных методов контроля их влагонепроницаемости. Испытание на влагонепроницаемость оптических покрытий проводится согласно методике ОСТ 3-1901-85. Стеклообразные изделия с нанесенными покрытиями выдерживают в испытательной камере в среде с относительной влажностью 95-98% (без конденсации влаги) при температуре 40°C) 10 суток. Затем изделия подвергают визуальному контролю.

Контроль химической прочности производится для деталей с покрытиями, относящимися к 0, I, II группам механической прочности, осуществляется погружением на 1 мин в децинормальный водный раствор CH₃COOH с pH = 2,7 (ГОСТ 61-75). В зависимости от наличия механической нагрузки детали с покрытиями подвергаются контролю на прочность к щелочам путем обработки в водных растворах NaOH при pH = 12,7. В

прочностные испытания покрытий также входит контроль на воздействие температуры до 450°C в течение 2 часов со скоростью нагрева 30°C/ч. Механическая прочность согласно этой методике определяется по количеству оборотов на истирание резиновым наконечником с батистом без образования на покрытии сквозной кольцевой царапины. Весь комплекс прочностных испытаний громоздок и проводится лишь на 3% изделий с покрытиями.

Цель настоящей работы - усовершенствовать процесс определения влагостойкости оксидных покрытий без повреждений изделий из стекла с учетом имеющихся данных [1, 2].

Для исследования были использованы покрытия на основе оксидов Al, Sc, Ti, Zr и систем $ZrO_2 - Sc_2O_3$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$, полученных путем электронно-лучевого испарения с разными скоростями таблеток исходных составов. Обработка изделий (призмы из стекла К-8) с нанесенными покрытиями толщиной 0,2 - 0,8 мкм проводилась в расплавах C_6H_5COOH при температуре 150-180°C в течение 5-20 мин. Эллипсометрические исследования материала покрытий до и после обработки проводились на эллипсометре ЛЭФ-3М ($\lambda = 0,63$ мкм) с использованием модели изотропного покрытия на изотропном изделии. В качестве характеристики качества покрытий использовали относительную плотность, связанную с показателем преломления следующим образом [3]:

$$P = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{n_2^2 + 2}{n_2^2 - 1},$$

где n_1, n_2 - показатели преломления покрытия и стекла изделия.

Качество покрытий определялось по изменению оптической толщины. Для части представленных на рис.1 зависимостей оптической плотности h_{opt} от времени обработки t образца в расплаве бензойной кислоты оптическая плотность возрастала с выходом на насыщение. При этом оптическая плотность для части образцов уменьшалась сразу или при достижении

максимума. Установлено, что следы травления наблюдались только на покрытиях, для которых $h_{\text{опт}}$ убывала во время обработки. При низкой плотности материала покрытий и наличии включений происходит образование гидроксильных групп, сопровождающееся их концентрацией вокруг катионов и гидрированием оксида с выходом последнего в расплав. Это приводит к травлению покрытий, что визуально наблюдается по разрабатываемой методике. По степени травления можно судить о качестве покрытий.

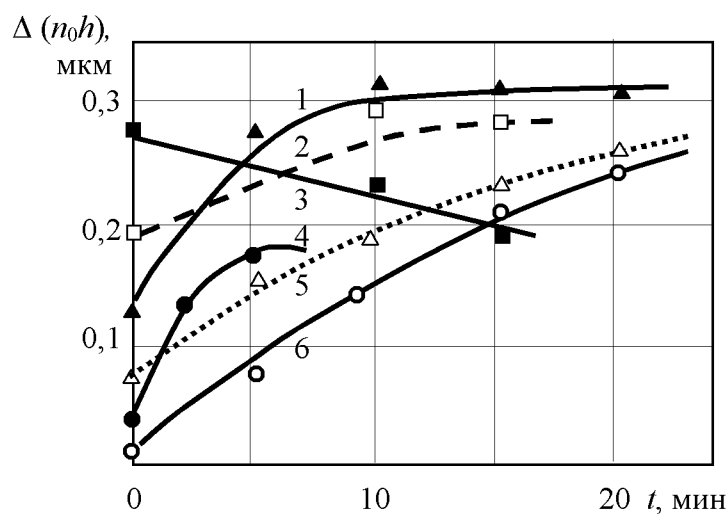


Рис. 1. Изменение оптической толщины от времени обработки в расплавах C_6H_5COOH при $150^\circ C$ покрытий на основе SiO_2 (1); Sc_2O_5 (2); ZrO_2 (3, 4); Al_2O_3 (5, 6) и скорости нанесения ($\overset{\circ}{A}$ / мин.): 200 (2, 6); 300 (4, 5); 400 (1); 600 (3).

С повышением $h_{\text{опт}}$ обеспечивается устойчивость покрытий к разрушению, что связано с увеличением концентрации протонов, поляризованных состояний и отсутствием гидратации. Неизменность оптических параметров покрытий после обработки в расплавах также можно связать с повышением их химической прочности. В покрытиях на основе оксидных систем и разном соотношении компонент такая обработка сопровождается увеличением показателя преломления или разрушением поверхности. В покрытиях на основе системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ при содержании Sc_2O_3 от 8 до 20 мол. % низкая химическая прочность соответствовала уменьшению их

оптической толщины (рис. 2). Добавка к ZrO_2 до 13 мол. % Y_2O_3 способствует устойчивости покрытий к гидратации и разрушению.

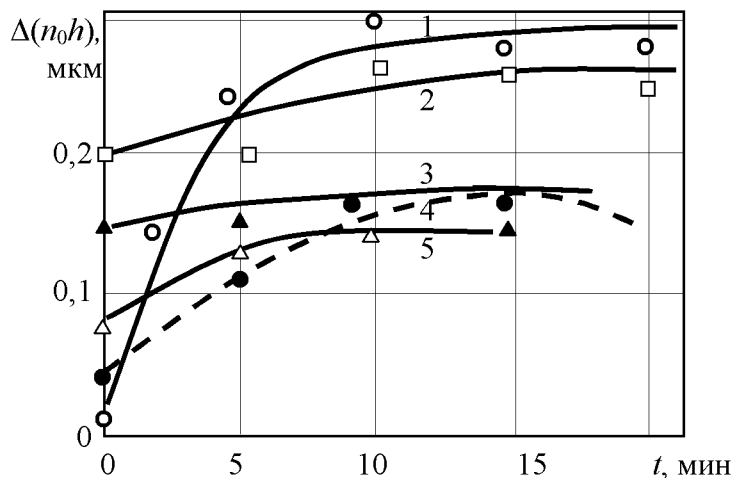


Рис.2. Изменение оптической толщины от времени обработки в расплавах C_6H_5COOH при $150^{\circ}C$ покрытий на основе ZrO_2 с добавлением Sc_2O_3 (мол. %): 5 (1); 80 (2); 50 (3); 40 (4); 8 (5).

Проведенные исследования показывают, что разработан эффективный способ определения влагостойкости оксидных оптических покрытий. Для этого обрабатывают стеклянные оптические изделия в безводной среде – расплаве бензойной кислоты при температуре от $150^{\circ}C$ до $180^{\circ}C$ в течение 5-20 мин с последующим контролем оптической плотности эллипсометрическим методом.

Частичная диссоциация молекул воды при выдержке покрытий во влажной атмосфере приводит к образованию ионов H^+ и OH^- . Последние, взаимодействуя с поверхностью, образуют слой, препятствующий поступлению протонов глубь покрытий. При использовании расплавов бензойной кислоты, являющейся хорошим источником протонов (без ионов OH^-) отсутствует эффект сдерживания внедрения протонов в контролируемое покрытие.

Таким образом, обработка оптических покрытий на изделиях из стекла в безводных расплавах бензойной кислоты приводит к травлению

оксидов в областях с низкой плотностью и слабой сцепляемостью с несущей поверхностью. При отсутствии протравливания насыщение оксидов протонами сопровождается увеличением оптической толщины покрытий. Разработанный способ определения влагостойкости не вызывает негативных явлений в плотных, с высокой адгезией, покрытиях и может быть распространен на другие материалы.

Список литературы

1. Holgkinson I.J., Jacobson M.R., Macleod H.A., et.al. Water penetration fronts in thin films deposited at obliqueleod H.A. // *Thin Solid films*. 1986. - V.138. - №2. - С.289-296.
2. Бакланов М.Р., Васильева Л.Л., Дульцев Ф.Н. и др. Пористая структура и травление слоев диоксида кремния // *Поверхность: Физ., химия, мех.* 1989. - №3. - С. 65-72.
3. Бородин Ю.В., Гусельников М.Э., Сергеев А.Н. Наноконпозиционные структуры в тонком слое. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. - 106с.