

УДК 546.824-31:539.216.2

*А. Е. СОЛОМЯНСКИЙ, В. С. БЕЗРУЧЕНКО, академик В. Е. АГАБЕКОВ,*

## **ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕТОРАСSEИВАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск*

*Поступило 06.08.2014*

Создание и использование тонкопленочных покрытий, селективно рассеивающих видимое излучение, является актуальной задачей современного материаловедения, ее решение позволит улучшить качество устройств отображения информации и систем светодиодного освещения [1; 2]. Одним из способов формирования таких покрытий на твердых подложках и гибкой полимерной основе является метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [3; 4]. Композиционные ленгмюровские слои амфифильных соединений с неорганическими частицами представляют собой плотноупакованные структуры, сформированные на водной поверхности, которые после их переноса на твердую подложку методом ЛБ образуют бездефектные моно- и мультислойные пленки [3–5]. Ограничения метода связаны с конструкционными особенностями коммерческих установок ЛБ, не позволяющими выделять пленки на площадях, превышающих несколько десятков см<sup>2</sup>. Для устранения данного недостатка разработано устройство, позволяющее формировать покрытия с помощью «рулонных» технологий [5; 6].

Цель работы – сформировать покрытия из частиц диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) и исследовать их оптические свойства.

Выбор диоксида титана в качестве материала для формирования покрытий обусловлен его свойствами – эффективно рассеивать свет во всем видимом спектральном диапазоне при размере частиц 0,15–0,2 мкм [7].

**Экспериментальная часть.** Получение слоев TiO<sub>2</sub> (размер частиц ~150 нм, Aldrich) с помощью «рулонных» технологий осуществляли на установке LT 201 [5] следующим образом: на вращающийся цилиндр – барьер (ВБ), который одновременно служит для разделения ванны ЛБ на два отсека, закрепляли стеклянную подложку, площадью 6 см<sup>2</sup>, фиксировали его между линейно перемещающимися барьерами и заполняли рабочий объем ванны дистиллированной водой. Затем на ее поверхность в отсеки слева (отсек А) и справа (отсек Б) от ВБ наносили пипет-дозатором по 100 мкл суспензии частиц TiO<sub>2</sub> в хлороформе. Затем ленгмюровские слои TiO<sub>2</sub> сжимали при помощи линейных барьеров. При достижении поверхностного давления ~30 мН/м автоматически запускался ВБ. В процессе вращения ВБ происходило формирование покрытия TiO<sub>2</sub> на стекле, при этом датчики поверхностного натяжения контролировали поверхностное давление, которое поддерживалось постоянными за счет сжатия ленгмюровских слоев TiO<sub>2</sub> линейными барьерами при увеличении времени формирования покрытия [6]. Количество оборотов ВБ: 5, 10 и 25 при скорости его вращения 0,3 оборота в минуту. Направление движения ВБ – против часовой стрелки. Скорость сжатия ленгмюровского слоя TiO<sub>2</sub> составляла 1 мм/с. Монослой ЛБ формируется за 0,5 оборота ВБ. Для получения стабильной суспензии частиц TiO<sub>2</sub> в хлороформе использовали стеариновую кислоту (СК) и поливинилкарбазол (ПВК) с M<sub>w</sub> ~ 1050 кДа. Массовое соотношение компонентов в ней 1 : 1 : 0,5 для ПВК, СК и TiO<sub>2</sub> соответственно. Концентрации ПВК и СК в хлороформе составляли ~0,5 мг/мл. Изотерму сжатия ленгмюровского слоя TiO<sub>2</sub> регистрировали при скорости движения линейных барьеров 0,3 мм/с и температуре субфазы 20 °С, используя установку LT 201 [5].

Морфологию сформированных покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIA (Veeco, США). Условия сканирования: скорость – 3–5 Гц; кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,12 Н/м. Плотность информации составляла  $512 \times 512$  точек. Полученные АСМ изображения обрабатывали, используя программное обеспечение «Nanoscope 5.31r1».

Спектры пропускания и отражения образцов получали на спектрофотометре MayaPro2000 (Ocean Optics, США) в диапазоне от 300 до 700 нм.

Для оценки эффективности светорассеяния в спектральном диапазоне (400–700 нм) использовали интегральный параметр  $S$ . В случае отсутствия поглощения света в видимом диапазоне он характеризует процент световых потерь, связанных с рассеянием, а также отражением света и определяется как [2]

$$S = \left( 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(x) dx}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(x_0) dx} \right) \times 100 \%,$$

где  $f(x)$  и  $f(x_0)$  – спектры пропускания исследуемого образца и немодифицированного стекла соответственно, а  $\lambda_1 = 400$  нм и  $\lambda_2 = 700$  нм – длины волн, ограничивающие видимый диапазон спектра.

**Результаты и их обсуждение.** Формирование мультислойной пленки ЛБ частиц  $\text{TiO}_2$  из обоих отсеков возможно только при поверхностном давлении свыше 27 мН/м, когда их ленгмюровские слои находятся в фазовом состоянии «твердая» пленка (рис. 1). О переносе частиц  $\text{TiO}_2$  на стекло из обоих отсеков при формировании мультислоя ЛБ свидетельствует изменение поверхностных давлений в отсеках (рис. 2), которое обусловлено, с одной стороны, их расходом за счет переноса на подложку, и, с другой стороны, поддержанием поверхностного давления постоянным  $\sim 30$  мН/м при сжатии ленгмюровских слоев  $\text{TiO}_2$  линейными барьерами.

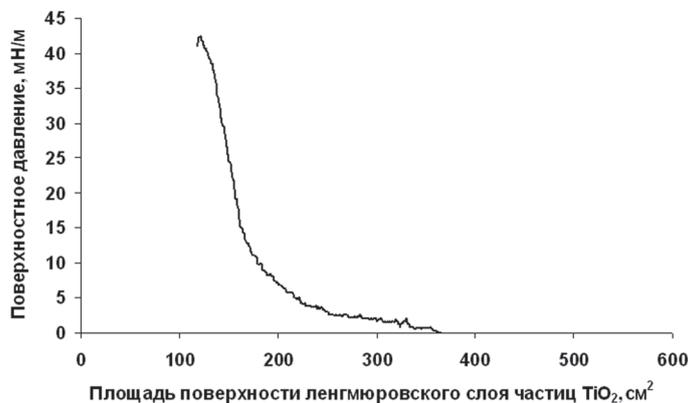


Рис. 1. Изотерма сжатия ленгмюровского слоя частиц  $\text{TiO}_2$

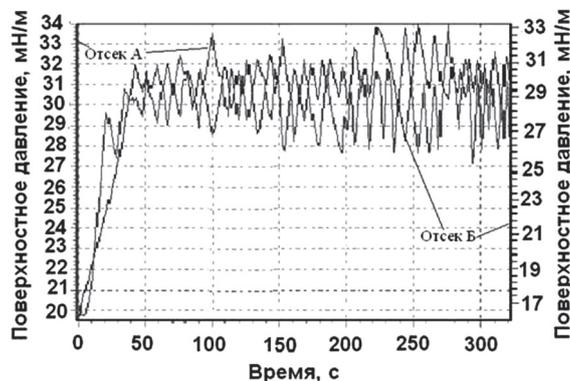


Рис. 2. Изменение поверхностных давлений в процессе переноса частиц  $\text{TiO}_2$  на стеклянную подложку из двух отсеков (А и Б)

Суспензия  $\text{TiO}_2$  в хлороформе поглощает свет в УФ области спектра (рис. 3), вследствие чего светопотери в видимой области спектров пропускания слоев из  $\text{TiO}_2$  обусловлены его рассеянием и отражением [2]. Для покрытия из  $\text{TiO}_2$ , содержащего 10 слоев, параметр  $S$  составляет 26 % (рис. 4, а, кривая 2). При увеличении количества слоев рассеивание света возрастает,  $S$  равно 39 (рис. 4, а, кривая 3) и 51 % (рис. 4, а, кривая 4) для покрытий состоящих из 20 и 50 слоев  $\text{TiO}_2$  соответственно. Отраженный образцами свет составляет не более 13 %, независимо от количества слоев  $\text{TiO}_2$  (рис. 4, б). Рассеяние света покрытиями  $\text{TiO}_2$  связано с его дифракцией на агрегатах частиц  $\text{TiO}_2$ , размеры которых  $\sim 200\text{--}500$  нм (рис. 5) сопоставимы с длинами волн падающего излучения.

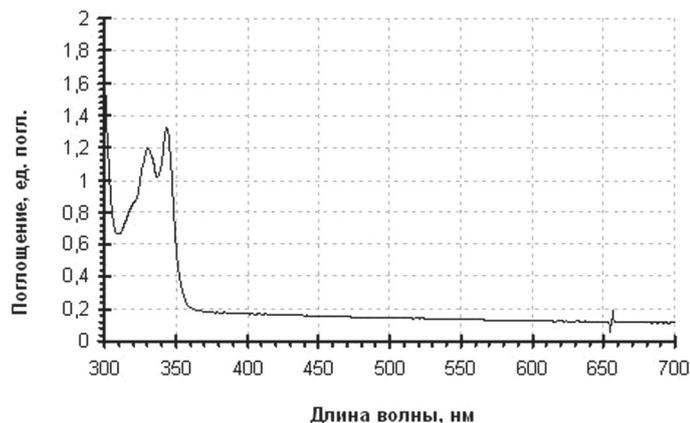
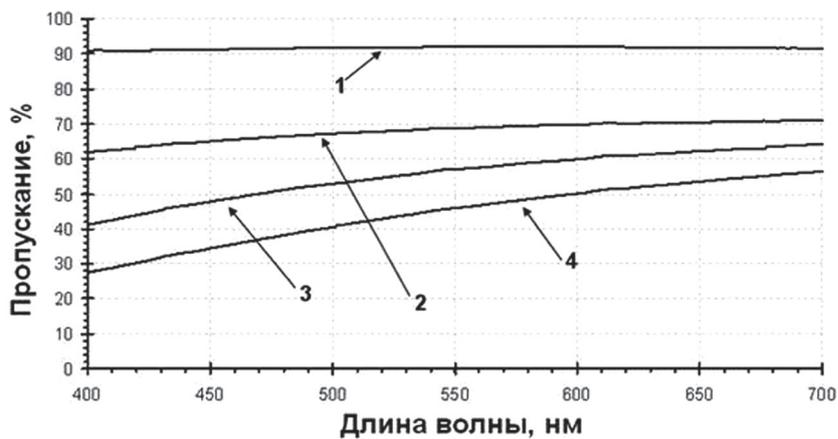
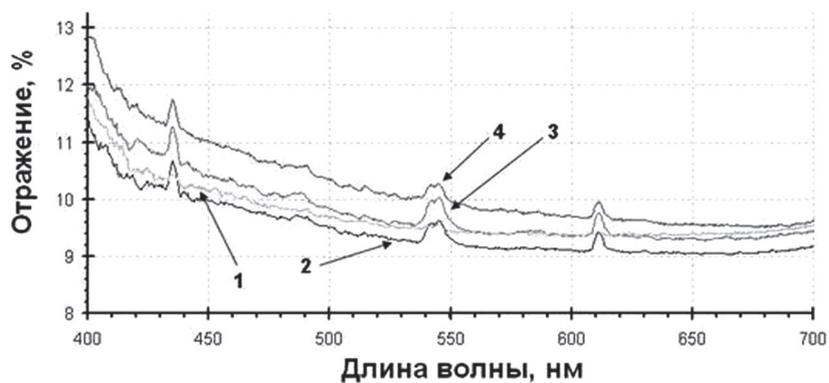


Рис. 3. Спектр поглощения суспензии частиц  $\text{TiO}_2$  в хлороформе



а



б

Рис. 4. Спектры пропускания (а) и отражения (б) пленок  $\text{TiO}_2$  при числе слоев: 1 – 0 (немодифицированная стеклянная подложка), 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50

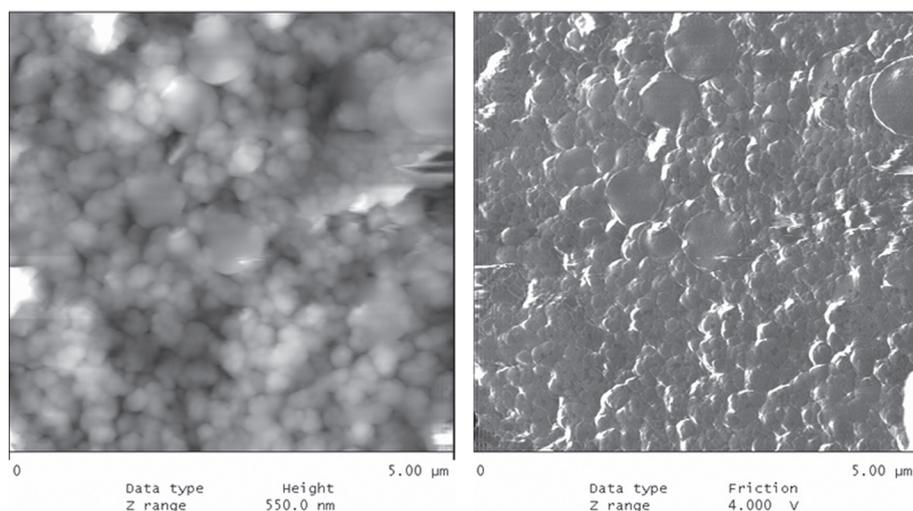


Рис. 5. АСМ изображение покрытия  $\text{TiO}_2$ , состоящего из 50 слоев

**Заключение.** Методом ЛБ на стеклянной поверхности сформированы покрытия из частиц  $\text{TiO}_2$ , рассеивающих свет в видимой области спектра. Показано, что эффективность светорассеяния зависит от количества слоев  $\text{TiO}_2$  в пленке и при 50 слоях достигает 51 %. Полученные материалы могут быть использованы в устройствах отображения информации и системах светодиодного освещения.

### Литература

1. Park M. S., Kon J. K. // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 11404–11408.
2. Куликовская В. И., Муравский А. А., Агабеков В. Е. // *ДАН*. 2011. № 6. С. 72–76.
3. Склизкова В. П., Гайнутдинов Р. В., Толстихина А. Л. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 9. С. 5–12.
4. Murzina T. V., Khomutov G. B., Nikulin A. A. et al. // *J. Optical Society of America B*. 2000. Vol. 17, Iss. 1. P. 63–67.
5. Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений: Патент РФ № 15411 / Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков, А. Е. Соломянский и др. Опубл. 27.10.2011.
6. Соломянский А. Е., Жавнерко Г. К., Каратай Н. В. и др. // *Материалы, технологии, инструменты*. 2014. Т. 19, № 2. С. 23–26.
7. Dunlop P. S. M., Byrne J. A., Manga N., Eggins B. R. // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002. Vol. 148. P. 365–374.

A. E. SALAMIANSKI, V. S. BEZRUCHENKO, V. E. AGABEKOV

solasy@mail.ru

### FORMATION AND OPTICAL PROPERTIES OF LIGHT SCATTERING COATINGS FROM PARTICLES OF TITANIUM DIOXIDE

#### Summary

Thin-film coatings efficiently (to 51 %) scattering light in the visible spectrum were obtained from particles of titanium dioxide by roll-to-roll technology on the rotating cylinder with glass substrate which separates the Langmuir–Blodgett trough into two compartments with linear barriers.