

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

doi: 10.51639/2713-0568\_2021\_1\_4\_33

УДК 535.016

ГРНТИ 29.31.27

### Оптические характеристики стеклянных композитов с многослойными наноразмерными покрытиями

<sup>1\*</sup> Привалов В. Е., <sup>2</sup> Шеманин В. Г., <sup>2</sup> Мкртычев О. В.

<sup>1</sup> 195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29,

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup> 353919, Россия, Новороссийск, Мысхакское шоссе 75,

филиал Белгородского государственного технологического университета

им. В. Г. Шухова в г. Новороссийске

e-mail: \* [vaevpriv@yandex.ru](mailto:vaevpriv@yandex.ru), [shemanin-v-g@nb-bstu.ru](mailto:shemanin-v-g@nb-bstu.ru), [mkrtychev-o-v@nb-bstu.ru](mailto:mkrtychev-o-v@nb-bstu.ru)

Выполнено исследование зависимости оптических характеристик нано покрытий, в том числе показателя преломления, спектра пропускания композита, коэффициент отражения покрытия и пороговых плотностей энергии лазерного абляционного разрушения от числа нанесенных на поверхность слоев диоксида кремния или диоксида титана. Получены эмпирические зависимости значений этих величин от числа слоев. Это позволит создать новые материалы для нанофотоники с заданными линейными и нелинейными оптическими свойствами.

*Ключевые слова:* золь-гель технология, многослойные нанопокрyтия, стеклянный композит, толщина плёнки, показатель преломления плёнки, спектр пропускания композита, коэффициент отражения покрытия, пороговая плотность энергии лазерного абляционного разрушения.

### Введение

Нанесение наноразмерных оксидных покрытий для эффективного изменения свойств стеклянных оптических деталей позволяет расширить область их применения. Многослойные нано покрытия применяются и для изменения оптических характеристик – повышения пропускания света оптическими деталями или придания им необходимых светоотражающих свойств [1]. Такие покрытия получают методами золь-гель технологии за счёт нанесения плёнообразующего раствора на стеклянную подложку [2]. В этом случае стеклянная поверхность покрывается оксидными многослойными нанопокрyтиями [3]. Причём, помимо основного функционального назначения, нанопокрyтие дополнительно обеспечивает устойчивостью к воздействию окружающей среды [4].

Ранее в работах [5–8] были выполнены исследования влияния показателя преломления наноразмерных покрытий, полученных методом золь-гель технологии на поверхности стеклянного образца, на величины пропускания света в видимой области спектра или

коэффициента отражения одновременно с результатами по их лазерному абляционному разрушению для более полного понимания процессов, происходящих в таких золь-гель покрытиях.

Целью настоящей работы является исследование зависимости оптических характеристик нанопокровтий, в том числе пороговых плотностей энергии абляционного разрушения под действием импульсного лазерного излучения длительностью 20 нс, от числа нанесённых на поверхность слоёв  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ . В результате будут получены эмпирические зависимости значений коэффициентов отражения в видимой области и пороговых плотностей энергии лазерного абляционного разрушения композита, от числа слоёв. Исследование свойств таких покрытий позволит создать новые материалы для нанофотоники с новыми линейными и нелинейными оптическими свойствами.

### Образцы и методы измерений

Образцы наноразмерных покрытий на поверхности стеклянных подложек получали методом золь-гель технологии. Золи готовили с применением азотной или соляной кислот. Суммарное массовое содержание оксидов в золе составляло 5 масс. %. На подложку из флотат-стекла нанопокровтия наносили методом окунания, причём скорость извлечения подложек из золя сохранялась строго постоянной, так как изменение скорости нанесения покрытий могло оказывать влияние на плотность упаковки частиц золя в слой покрытия и его свойства [9]. После нанесения образцы выдерживали 1...2 часа на воздухе для завершения процессов гидролиза и поликонденсации. Затем термообработка производилась в СВЧ-печи.

Толщину и показатель преломления измеряли спектроэллипсометром Uvisel 2 фирмы Horiba Jobin-Ivon, а величину пропускания света образцами в области 480...800 нм измеряли микроспектрометром типа FSD-8 (НЦВО ИОФ РАН). Источником света служила галогеновая лампа 3000К G4 JC 20Вт. Среднее значение пропускания света  $T$  для изученных композитов определялось как среднее в области спектра 500...700 нм в результате многократных измерений.

Лабораторная лазерная абляционная станция для исследования тех же образцов была собрана на базе экспериментальной установки из [10] и её структурная схема приведена на рис. 1.

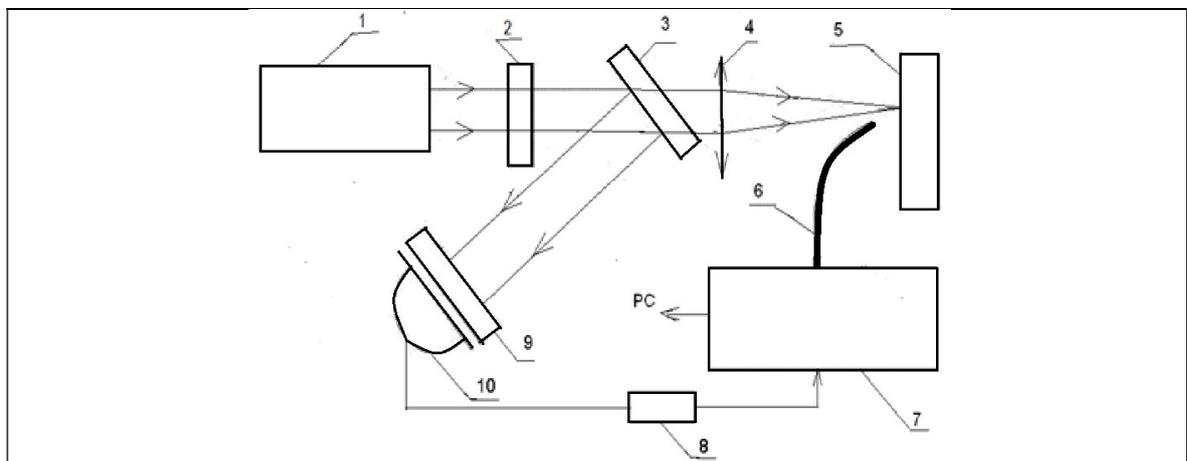


Рис. 1. Оптическая схема лазерной абляционной станции: 1 – АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$ -лазер, 2 – нейтральный светофильтр типа НС, 3 – стеклянная пластина, 4 – фокусирующий объектив, 5 – образец, 6 – волоконный ввод, 7 – микроспектрометр FSD-8, 8 –

управляемая ПК линия задержки, 9 – светофильтр ИКС-1 и 10 – фотодиод

Источник излучения 1 – лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом – генерировал импульсы на длине волны 1064 nm длительностью 20 ns с энергией до 100 mJ в режиме с модуляцией добротности пассивным затвором. Излучение лазера 1 фокусировалось специальным линзовым объективом 4 на поверхность образца композита 5. Изменение плотности энергии  $F$  лазерного импульса в диапазоне от 0,1 до 150 J/cm<sup>2</sup> достигалось как выбором фокусного расстояния объектива 4, так и ослаблением излучения калиброванными нейтральными светофильтрами 2.

На этой станции были выполнены экспериментальные исследования зависимости вероятности лазерной абляционной деструкции от плотности энергии лазерного излучения для образцов композитов. Зависимости вероятности пробоя  $p$  от плотности энергии лазерного импульса были получены для всех образцов согласно [10], а значения пороговой плотности энергии  $F$  были получены из этих зависимостей для условия равенства вероятности пробоя  $p=0,5$ . Используя этот подход, были выполнены исследования зависимости пороговой плотности энергии лазерного абляционного разрушения образцов композитов от числа слоев с одновременным измерением пропускания света образцами в видимой области спектра.

## Результаты и обсуждение

На первом этапе были измерены параметры однослойного покрытия из диоксида титана на поверхности стекла марки М1. Влияние толщины nano покрытия на основе TiO<sub>2</sub> на показатель преломления представлено на рис. 2.

Эти экспериментальные данные свидетельствуют об увеличении показателя преломления с ростом толщины, причем эта скорость нарастания  $\Delta n/\Delta h$  составляет величину порядка 0,01 на 100 nm толщины покрытия. Поэтому изменяя толщину покрытия можно получить необходимое значение показателя преломления в диапазоне 1,86 – 1,92, что в конечном счете влияет и на другие оптические свойства композита.

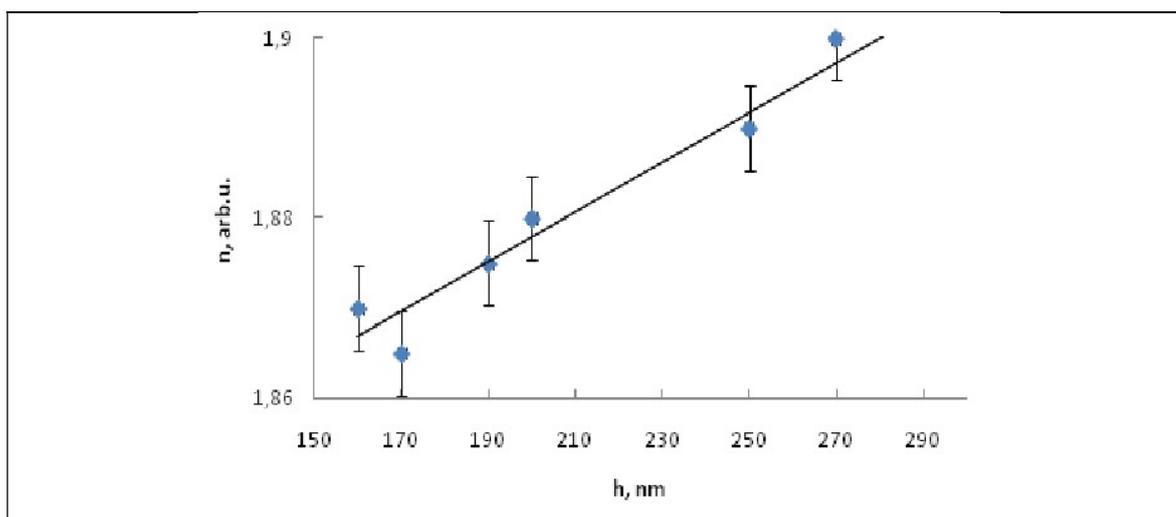


Рис. 2. График зависимости показателя преломления  $n$  однослойного покрытия от его толщины  $h$  (в nm)

Далее были выполнены исследования зависимости показателя преломления от величины пропускания света образцами для того же образца. График этой зависимости приведён на рис. 3.

Как следует из графика рис. 3, рост показателя преломления нанопокртия ведёт к квадратичному уменьшению коэффициента отражения образца. Это свидетельствует о росте плотности упаковки частиц золя в слое покрытия [9]. Следует отметить, что показатели преломления натрия и кремния в стекле равны соответственно 1,59 и 1,458-1,475, так что они оказывают явный снижающий эффект в покрытиях на основе диоксида титана, чей показатель преломления в стекле достигает 2,13 [11].

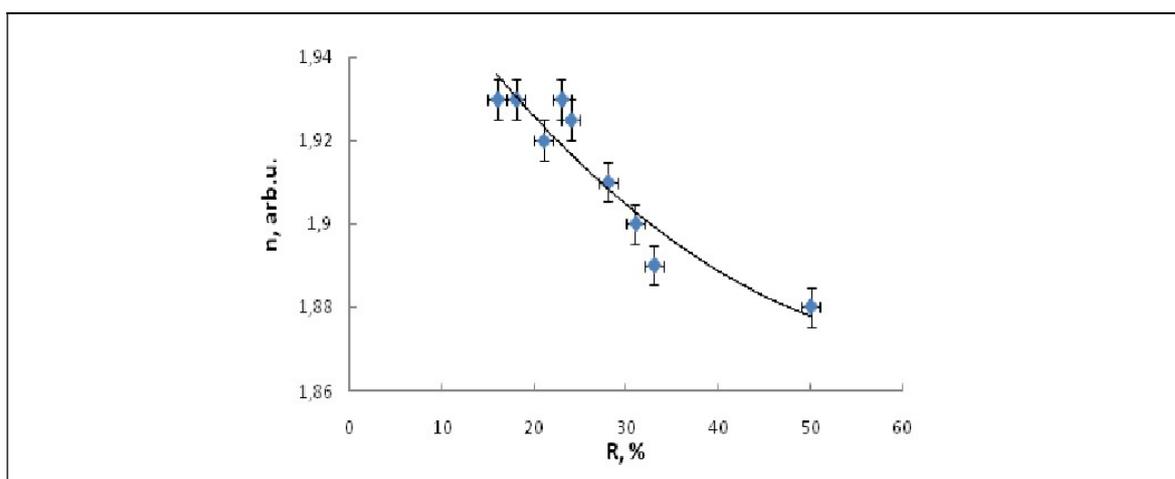


Рис. 2. График зависимости показателя преломления  $n$  (в относительных единицах) от величины среднего коэффициента отражения  $R$  (в %) того же образца, что и на рис. 2

Стекланные композиты с многослойными покрытиями [3] состоят обычно из чередующихся слоёв из диоксида кремния и диоксида титана и в нашем эксперименте – с чётным (24 слоя, начиная со слоя  $\text{SiO}_2$  и заканчивая слоем  $\text{TiO}_2$ ) и нечётным (23 слоя, начиная и заканчивая слоями  $\text{TiO}_2$ ). На рис. 4 приведён спектр пропускания  $T$  стеклнного композита с девятью слоями покрытия.

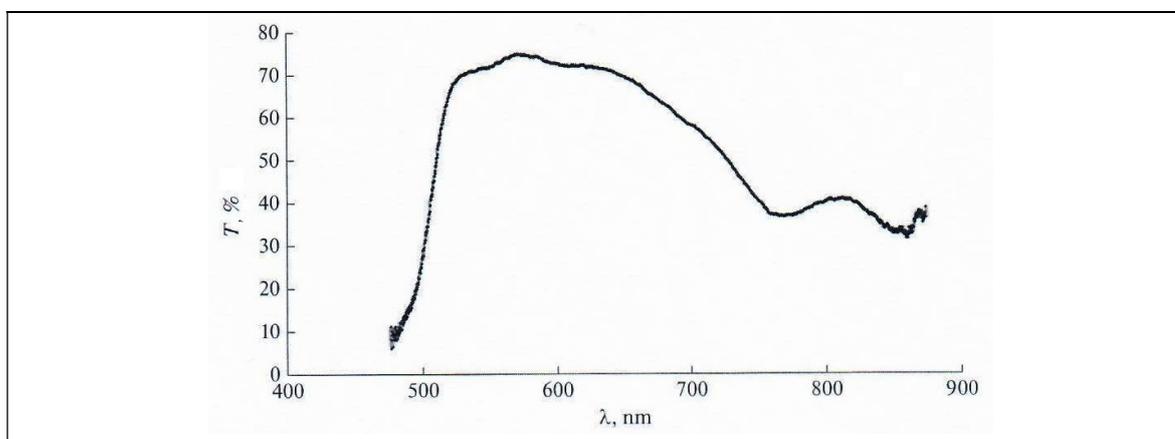


Рис. 2. Спектр пропускания  $T$  (в %) стеклнного композита с девятью слоями покрытия

По средним значениям пропускания света  $T$  для изученных композитов было определено среднее значение коэффициента отражения  $R$  в той же области спектра 500...700 нм и получены зависимости  $R$  от числа слоёв  $N$ , которые приведены на графиках рис. 5 и рис. 6 для нечётного и чётного числа слоёв соответственно. Одновременно с измерением пропускания света образцами в видимой области спектра были измерены значения пороговой плотности энергии лазерного абляционного разрушения этих же образцов и графики зависимости пороговой плотности энергии лазерного абляционного разрушения образцов композитов от числа слоёв так же приведены на рис. 5, 6.

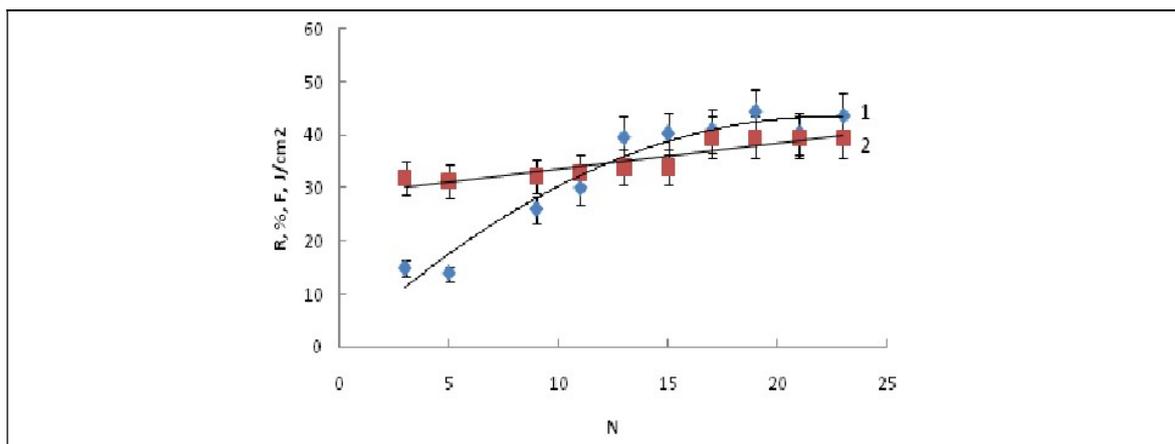


Рис. 5. График зависимости коэффициента отражения многослойного покрытия  $R$  (1, в %) и пороговой плотности энергии лазерного абляционного разрушения  $F$  (2, в Дж/см<sup>2</sup>) для образцов с нечётным числом слоёв  $N$

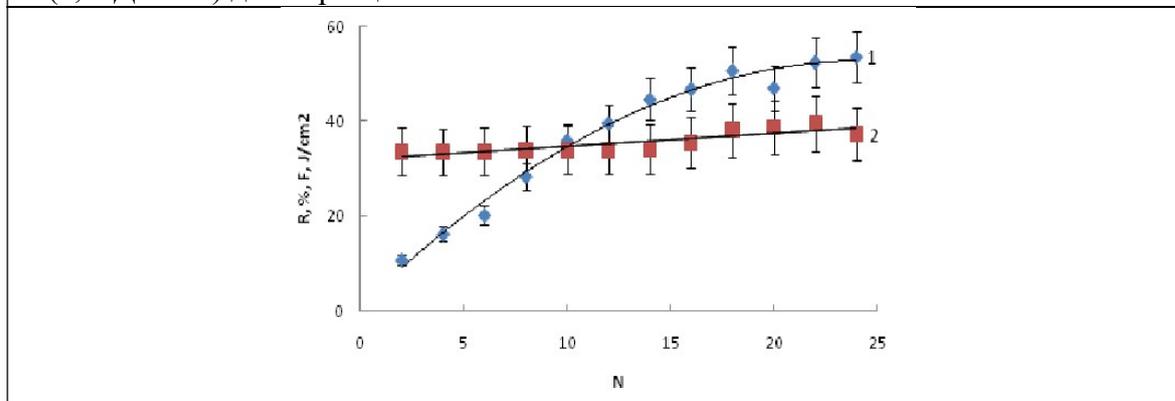


График зависимости коэффициента отражения многослойного покрытия  $R$  (1, в %) и пороговой плотности энергии лазерного абляционного разрушения  $F$  (2, в Дж/см<sup>2</sup>) для образцов с чётным числом слоёв  $N$

На рис. 5 представлены графики зависимости среднего коэффициента отражения  $R$  света в области 500...700 нм многослойного покрытия и пороговых плотностей энергии лазерной абляции для изученных композитов с нечётным числом слоёв от 3 до 23. Надо отметить, что для значения пороговых плотностей отнесённых к среднему пропусканию света композитом такая закономерность была обнаружена ранее в работе [12]. Линии трендов на этом рис. 5 хорошо аппроксимируются параболой для среднего коэффициента отражения, как и на рис. 3. и прямой – для зависимости пороговой плотности энергии лазерной абляции.

Идентичная картина наблюдается и на рис. 6 для композитов с чётным числом слоёв.

Линия трендов имеют такой же вид как и на рис. 5, но зависимость пороговой плотности энергии лазерной абляции от чётного числа слоёв выражена в меньшей степени. Причём, по данным графиков на рис. 5 увеличение нечётного числа слоёв с 3 до 23 приводит к увеличению среднего коэффициента отражения многослойного покрытия с 15 до 43 %, а пороговой плотности энергии лазерной абляции с 32 до 40 Дж/см<sup>2</sup> в соответствии с высказанной ранее идеей о росте плотности упаковки частиц золя в слой покрытия [9]. Аналогичная картина наблюдается на рис. 6 и для чётного числа слоев в покрытии. При увеличении чётного числа слоёв с 2 до 24 происходит увеличение среднего коэффициента отражения с 11 до 54 %, а пороговой плотности энергии – с 34 до 37 Дж/см<sup>2</sup>.

### **Заключение**

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о линейном увеличении показателя преломления с ростом толщины однослойного нанопокрyтия и квадратичном росте пропускания образца. Это может быть связано с ростом плотности упаковки частиц золя в слое покрытия.

Экспериментальные зависимости среднего коэффициента отражения многослойным покрытием света в области 500...700 нм показали, что увеличение нечётного числа слоёв с 3 до 23 приводит к увеличению среднего коэффициента отражения многослойного покрытия с 15 до 43 %, четного числа слоёв с 2 до 24 – с 11 до 54 %.

Обнаруженная зависимость пороговой плотности энергии лазерного абляционного разрушения от числа слоёв показывает, что величина пороговой плотностью энергии заметно растёт с увеличением числа слоёв композита.

Таким образом, модификация свойств стеклянных образцов многослойными нанопокрyтиями позволит создать композитные материалы для нанофотоники с новыми линейными и нелинейными оптическими свойствами.

### **Благодарности**

Работа была частично поддержана грантами РФФИ, , проект №19-42-230004 и проект №19-45-230009.

### **Конфликт интересов**

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами, на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

### **Список литературы**

1. Шеманин В. Г., Аткарская А. Б. // Журн. техн. физики. 2014. Т. 84. № 10. С. 95; Shemanin V. G., Atkarskaya A. B. // Tech. Physics. 2014. V. 59. № 10. P. 1514. doi: 10.1134/S1063784214100284
2. Гонопольский А. М. Патент РФ № 2133049, 1999.
3. Колодредо Перес Сильвия (ES), Оканья Хурадо Мануэль (ES), Мигес Гарсия Эрнан Руй (ES) Патент РФ №2 454688, 2012.
4. Atkarskaya A. B., Shemanin V. G. // Opt. Mem. and Neural Networks (Inform. Opt.). 2013. V. 22. № 4. P. 250. doi: 10.3103/S1060992X1304005X
5. Аткарская А. Б., Нарцев В. М., Шеманин В. Г. / Материаловедение. 2017. № 9. С. 44.

6. Atkarskaya A. B., Nartzev V. M., Privalov V. E., Shemanin V. G. // Opt. Mem. and Neural Networks (Inform. Opt.). 2017. V. 26. № 1. P. 34.
7. Аткарская А. Б., Дьяченко В. В., Нарцев В. М., Шеманин В. Г. // Ж. техн. физики. 2017. Т. 87. № 1. С. 87; Atkarskaya A. B., Dyachenko V. V., Nartzev V. M., Shemanin V. G. // Tech. Physics. 2017. V. 62. № 1. P. 97.
8. Аткарская А. Б., Нарцев В. М., Прохоренков Д. С., Шеманин В. Г. // Опт. журн. 2016. Т. 83. № 7. С. 15.
9. Аткарская А. Б., Евтушенко Е. И., Нарцев В. М., Привалов В. Е., Фотиади А. Э., Шеманин В. Г. // Научно-техн. ведомости С.-Пб. Гос. Политехн. Ун-та. Физ.-мат. науки. 2015. № 1. С. 139.
10. Atkarskaya A. B., Mkrtychev O. V., Privalov V. E., Shemanin V. G. // Opt. Mem. and Neural Networks (Inform. Opt.). 2014. V. 23. № 4. P. 265. doi: 10.3103/S1060992X14040018
11. Физико-химические основы производства оптического стекла / Под ред. Л. И. Дёмкиной. Л.: Химия, 1976, 456 с.
12. Галеев Р. М., Валиахметов О. Р., Сафиуллин Р. В., Имаев В. М., Имаев Р. М. // Физ. мет. и металловедение. 2009. Т. 107. № 3. С. 331.

### **Optical characteristics of glass composites with multilayer nanoscale coatings**

<sup>1\*</sup> Privalov V. E., <sup>2</sup> Shemanin V. G., <sup>2</sup> Mkrtychev O. V.

<sup>1</sup> 195251, Russia, St. Petersburg, st. Polytechnic, 29,  
 Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

<sup>2</sup> 353900, Russia, Novorossiysk, st. Myskhakskoe highway, 75,  
 branch of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov in  
 Novorossiysk

The dependence of the optical characteristics of nano coatings, including the refractive index, the transmission spectrum of the composite, the reflection coefficient of the coating, and the threshold energy densities of laser ablation damage, on the number of layers of silicon dioxide or titanium dioxide deposited on the surface, has been studied. Empirical dependences of the values of these quantities on the number of layers have been obtained. This will make it possible to create new materials for nanophotonics with specified linear and nonlinear optical properties.

*Key words:* sol-gel technology, multilayer nanocoatings, glass composite, film thickness, refractive index of the film, transmission spectrum of the composite, coating reflection coefficient, threshold energy density of laser ablation destruction.