

Powłoki optyczne na bazie SiO₂ otrzymywane z zastosowaniem metody zol-żel

DR INŻ. ELŻBIETA ŻELAZOWSKA, MGR INŻ. AGNIESZKA MARCZEWSKA,
MGR INŻ. JOANNA RYBICKA-ŁADA, MGR INŻ. SEBASTIAN SACHA,
MGR INŻ. JACEK BRZEZICKI
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH – ODDZIAŁ SZKŁA I MATERIAŁÓW
BUDOWLANYCH W KRAKOWIE

W związku z szerokim rozpowszechnieniem aparatów cyfrowych oraz urządzeń w rodzaju e-czytników, monitorów, tabletów, telewizorów LCD, a także w motoryzacji, budownictwie itp. niezbędne jest zapewnienie odpowiedniej jakości i funkcji użytkowych szkieł stosowanych w układach optycznych urządzeń do obrazowania [1].

Szkła z powłokami tego rodzaju, zwłaszcza o właściwościach antyodblaskowych i ograniczających przepuszczalność promieniowania ultrafioletowego (UV) (antyrefleksyjnych, polaryzacyjnych) są powszechnie stosowane w układach optycznych wielu urządzeń obrazujących, w tym elektronicznych codziennego użytku. Obecnie powłoki takie są produkowane metodami próżniowego naporowania warstw odpowiednich materiałów z fazy plazmy, co ogranicza gabaryty i zakres stosowania tak otrzymywanych szkieł z powłokami głównie do układów optycznych zaawansowanych urządzeń oraz podnosi ich cenę. Z literatury, informacji handlowych (np. niemieckiej firmy Schott i japońskiej frmy Nippon Sheet Glass Co.) [2] i badań własnych wiadomo, że efekt poprawy właściwości optycznych szkieł można osiągnąć również metodami chemicznymi (zol-żel, pirolizy i CVD). Metody chemiczne dają możliwości nakładania jednej lub większej ilości warstw o zróżnicowanym składzie i grubości w celu kształtowania pożądanych właściwości optycznych i innych użytkowych, a przy tym są łatwe w stosowaniu i bazują na stosunkowo niedrogich prekursorach powłok. W związku z tym przedmiotem pracy badawczej realizowanej w ramach działalności statutowej ICiMB – Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie było opracowanie stosunkowo tanich i łatwych do otrzymywania powłok ochronnych dla szkieł optycznych i urządzeń obrazujących, których charakterystyki optyczne pozwalałyby ograniczyć zjawisko niepożądanych odblasków bez zmniejszenia kontrastu i zniekształcenia barw. Wyniki prezentowane w niniejszym artykule dotyczą powłok otrzymywanych na bazie metody zol-żel [1].

STOSOWANE PREKURSORY I OTRZYMYWANIE POWŁOK NA SZKLE

Dobór składu podstawowego, dodatków i domieszek powłok miał na celu uzyskanie barwy neutralnej, wysokiej przepuszczalności w świetle widzialnym i ograniczonej przepuszczalności promieniowania UV. W związku z tym, w ramach tej pracy dokonano doboru prekursorów (materiałów podstawowych, domieszek i dodatków) oraz przeprowadzono próby otrzymywania cienkich warstw powłok na szkło. Otrzymywano powłoki na bazie SiO₂, z modyfikacją składu chemicznego przez wprowadzanie domieszek tlenków innych metali lub MgF₂ oraz dodatków w postaci związków organicznych

SŁOWA KLUCZOWE

zol-żel, powłoki SiO₂,
powłoki antyrefleksyjne,
powłoki antyodblaskowe

KEYWORDS

sol-gel, SiO₂ coatings,
anti-glare coatings

Elżbieta Żelazowska



Od wielu lat specjalizuje się w badaniach nad powłokami tlenkowymi i hybrydowymi organiczno-nieorganicznymi, zwłaszcza nanoszonymi z wykorzystaniem metod chemicznych (głównie pirolizy i zol-żel).

Autorzy artykułu w ramach pracy w Zakładzie Technologii Oddziału Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie prowadzą badania o charakterze rozwojowym i wykonują też badania szkieł z powłokami zarówno w zakresie ujętym w akredytacji PCA (Certyfikat Akredytacji wydany przez PCA nr AB 054), jak i pozanormatywne.
e.zelazowska@icimb.pl

STRESZCZENIE

Powłoki złożone w głównej mierze z SiO₂ z dodatkami modyfikującymi właściwości zostały otrzymane z zastosowaniem metody zol-żel. Roztwory prekursorów na bazie ortokrzemianu etylu TEOS z dodatkami w postaci kwasu krzemowego, 1,2-glikolu propylenowego, Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol), MgF₂, acetyloacetonianów (Zr, Ti, Sn, Ce, W, Mo, Co) w rozpuszczalnikach organicznych były nanoszone na powierzchnię szkła sposobem zanurzeniowym lub natryskowym. Otrzymane powłoki były w większości porowate i w badaniach metodami GID-XRD oraz SEM/EDS wykazały charakter nanostrukturalny polikrystaliczny lub amorficzny. Porównanie uzyskanych parametrów spektrofotometrycznych wskazuje, że zastosowane materiały prekursorów i procedury powlekania pozwalają uzyskać właściwości optyczne w znacznym stopniu zbliżone do popularnych komercyjnych ochronnych filtrów dla obiektywów aparatów fotograficznych.

SUMMARY

Sol-gel derived thin films based on SiO₂

Thin film SiO₂ (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) based coatings with or without organic additives (1,2-Propylene glycol, Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol) and doped with metal acetyloacetates from a group of (Zr, Ti, Sn, Ce, W, Mo, Co) in solutions with organic solvents, and/or MgF₂, were obtained on glass by dipping or spray mode. The coatings were examined by GID-XRD, SEM/EDS and UV/VIS/NIR spectroscopy methods and revealed morphology strongly dependent on the composition of zols and heat treatment procedures. The coatings with spectrophotometric parameters similar or better than those of commercial filter glasses for digital cameras were obtained.

Tabela 1. Składniki roztworów wyjściowych do syntezy materiałów żelowych i hybrydowych do otrzymywania warstw powłok

Składniki podstawowe – prekursorzy	Ozn.	Serie próbek – stosowane zestawienia składników podstawowych i dodatków
Zol: TEOS [Si(OC ₂ H ₅) ₄ , M = 208.33], etanol, H ₂ O destyl. + HCl	SiO ₂	podstawa (Z=zol),
MgF ₂ , acetyloacetony (Zr, Ti, Sn, Ce, W, Mo, Co) w rozpuszczalnikach organicznych R	PC	receptury domieszkowane, 2-5 % at.
Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol) - <i>block</i> -poly(ethylene glycol) (C ₃ H ₆₀ , C ₂ H ₄₀) _x , Aldrich Chemistry, cz.d.a. M _n ~1,100	Polnet	na 25 ml zol 40-50 ml dodatków organicznych ciekłych lub w rozpuszczalnikach organicznych R
1,2-glikol propylenowy (C ₃ H ₈ O ₂ Mw = 76,09 g/mol) CH ₃ CHOHCH ₂ OH	GP	
Roztwór koloidalny kwasu krzemowego w metanolu (15 %, Merck) Si(OH) ₄	Si _{kw}	
Metanol, etanol, acetonitryl, NN dwumetyloformamid, dichlorometan (CH ₂ Cl ₂), acetyloacetony	rozpuszczalniki R	

w celu uzyskania odpowiedniej morfologii warstw [2-13]. Techniki zol-żel potencjalnie mają szerokie możliwości zastosowań do syntezy szkielek i materiałów ceramicznych. Materiały otrzymywane metodą zol-żel przez hydrolizę i polimeryzację alkoholanów mogą w skali nanostrukturalnej wykazywać wysoką porowatość i są dobrym materiałem matrycowym dla różnego rodzaju wypełnień [14-18]. Tego rodzaju morfologia jest też korzystna dla otrzymania właściwości antyodblaskowych i antyrefleksyjnych.

Metodę zol-żel wykorzystano głównie do wytwarzania roztworów prekursorów (zoli) dla warstw nieorganicznych i hybrydowych organiczno-nieorganicznych na bazie SiO₂. Przeprowadzono próby powlekania szkła metodą zol-żel sposobem zanurzeniowym a także zmodyfikowanym sposobem zol-żel, zwanym Aerosol (od zol w aerolu, tj. roztwór zdyspergowany w strumieniu sprężonego powietrza) [17,18].

W tabeli 1. podano składniki podstawowe materiałów żelowych i hybrydowych syntezowanych w ramach tej pracy. W syntezach stosowano związki chemiczne w większości o czystości cz.d.a.

Roztwory dla części nieorganicznych i organicznych przygotowano oddzielnie i ujednorodniano mieszając. Części organiczne dodawano do roztworów TEOS (zol), do których wcześniej dodawano też inne przewidziane w recepturze związki nieorganiczne po uprzednim rozpuszczeniu w odpowiednim rozpuszczalniku. W przypadku gdy rozpuszczalnikiem były alkohol lub woda, zużyte na ten cel ilości uwzględniano w ilości składników roztworu (zol) według stosowanej w syntezach proporcji: TEOS : alkohol etylowy : H₂O (destyl.) = 2 : 5 : 1. Wynikowe roztwory mieszano przez 1–2,5 h, załóżnie od stosowanych składników. W charakterze katalizatora stosowano stężony HCl (w ilości do uzyskania pH = 2,0). Do wstępnie sporządzonego roztworu TEOS dodawano następnie części organiczne. Materiały do domieszkowania stosowano w formie acetyloacetony odpowiednich metali (Sn, Mo, Co, W, Zr, Ti, Ce) oraz MgF₂. Powierzchnię szkła przed powlekaniami uprzednio dokładnie oczyszczano, myjąc w roztworze detergentu i płucząc w wodzie destylowanej, a następnie w etanolu. Roztwory (zol) nanoszono na oczyszczoną powierzchnię próbek szkła float (o grubości 2, 3 lub ok. 4 mm) natryskowo lub zanurzeniowo (1-3 cykle).

Naniesione warstwy, załóżnie od sposobu powlekania były następnie poddawane odparowaniu rozpuszczalników (Aerosol) lub kilkugodzinnemu starzeniu w temperaturze pokojowej i, załóżnie od składu oraz założonych właściwości, poddawane obróbce termicznej w czasie 3-5 h w temperaturze 240°C lub krótkiemu (ok. 60-90 s) wypalaniu w temperaturze 620-740°C.

BADANIA MORFOLOGII, SKŁADU I STRUKTURY METODAMI XRD I SEM/EDS

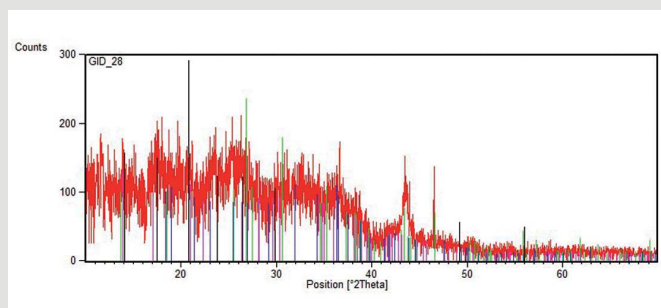
Badania struktury fazowej

Skład fazowy badanych próbek analizowano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przy niskich kątach padania (GID-XRD), za pomocą analizatora dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD (Seifert – FPM XRD 7). Tradycyjna metoda XRD charakteryzuje się niewystarczającą czułością pomiaru w zastosowaniu do cienkich warstw, gdyż ze względu na zbyt dużą głębokość wnikiwania wiązki promieniowania rentgenowskiego, w wynikach analizy dominują właściwości podłoża. Metoda niskokątowa pozwala uniknąć nakładania sygnałów od podłoża i ogranicza penetrację wiązki promieniowania do samej powłoki.

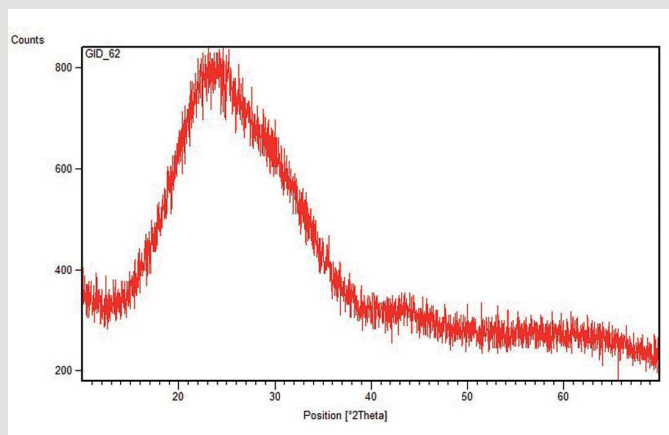
Dyfraktogramy badanych powłok otrzymano w następujących warunkach:

krok – 0,008 stopnia,
czas – 96 s/krok,
całkowity czas pomiaru – 1,5 h,
licznik – X` Celerator,
dyfraktometr – X` Pert,
promieniowanie – Cu K_{α1}.

Wyniki badań metodą GID-XRD, typowe dla powłok uzyskanych w wyniku prób powlekania pokazano na rysunkach 1 i 2, odpowiednio dla próbek 28 (SiO₂/ZrO₂) i 62 (SiO₂/MoO₃, CeO₂). Piki na dyfraktogramie próbki 28 zostały przypisane do trzech faz krystalicznych SiO₂ i niestechiometrycznego tlenku cyrkonu.



Rys. 1. Dyfraktogram próbki 28 z nanostrukturalną polikrystaliczną powłoką otrzymaną na szkiele z prekursorów w postaci TEOS i acetyloacetony cyrkonu



Rys. 2. Dyfraktogram próbki nr 62 z amorficzną powłoką otrzymaną na szkle z prekursorów w postaci SiO_2 (Z), Sikk, acetyloacetonianu molibdenu i acetyloacetonianu ceru.

Badania składu pierwiastkowego i morfologii metodą SEM/EDS

Badania morfologii i składu chemicznego pierwiastkowego otrzymanych powłok wykonywano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej ze spektroskopią rentgenowską promieniowania rozproszonego (SEM/EDS, mikroskop skaningowy JEOL JSM 5400 sprzężony z analizatorem dyspersji rozproszonej energii promieniowania rentgenowskiego LINK Oxford NOVA NANOSEM-FEI). Kąt wychwytywania promieniowania rozproszonego przez detektor wynosił 18°). Metodą EDS wykonywano analizy liniowe oraz szczegółowe analizy punktowe lub powierzchniowe z wybranych mikroobszarów próbek materiałów przy powiększeniach 5000x lub 10 000x. Wyniki badań typowe dla otrzymanych powłok pokazano na rysunkach 3 i 4.

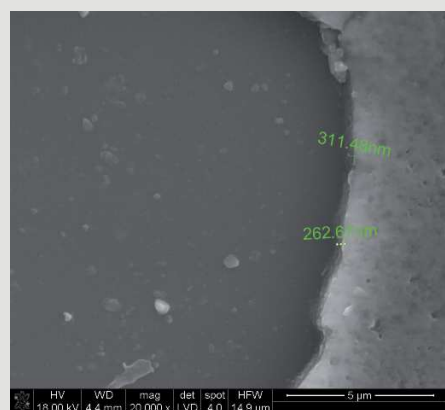
Uzyskane powłoki miały znacznie zróżnicowaną morfologię zależnie od sposobu otrzymywania i parametrów obróbki termicznej, grubości, składu podstawowego oraz zastosowanych dodatków organicznych i domieszek. W zależności od grubości i sposobu obróbki powłoki miały charakter nanostrukturalny polikrystaliczny (grubsze warstwy, wyższe temperatury) lub amorficzny w przypadku warstw cienkich.

W przypadku prekursorów hybrydowych, gazy, wydzielające się podczas reakcji pirolizy i spalania części organicznych, sprzyjają wytworzeniu korzystnej porowatej lub klasterowej morfologii otrzymanych powłok.

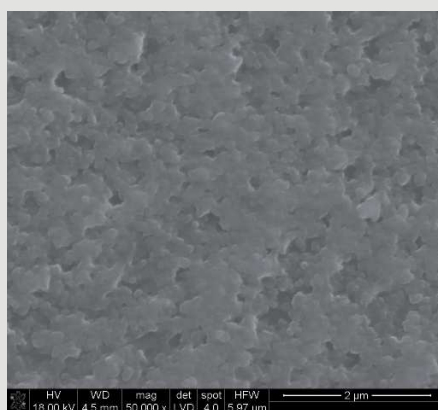
Badania charakterystyk spektrofotometrycznych

Badania charakterystyk spektrofotometrycznych przepuszczalności i odbicia promieniowania w zakresie od 200 do 2500 nm wykonano przy użyciu spektrofotometru UV/VIS/NIR V-570 z kulą całującą ILN-472 firmy JASCO. W tabeli 2. podano niektóre typowe wyniki pomiarów parametrów spektrofotometrycznych (dla źródła światła D_{65} według CIE). Temperatura barwowa tego źródła wynosi 6500 K, co odpowiada średniemu oświetleniu dziennemu (gdy niebo jest lekko zachmurzone). W ramach niniejszej pracy opracowano składy i dokonano prób otrzymywania szkielek z powłokami o właściwościach ochronnych przed niepożądanymi efektami odbicia światła i promieniowania UV. W związku z tym przeprowadzono badania i w tabeli 2. dla porównania pokazano też wyniki wykonanych w tych samych warunkach pomiarów dla komercyjnych filtrów ochronnych z funkcją ochrony przed promieniowaniem UV (próbki Pbp/2 i Pbf/2), przeznaczonych dla cyfrowych aparatów fotograficznych (modele firm Panasonic i FujiFilm). Przeznaczeniem tych szkielek jest ochrona obiektywów przed zanieczyszczeniem i zarysowaniem, a ponadto ich powierzchnia pokryta jest powłoką Super EBC (Electron Beam Coating) o właściwościach antyrefleksyjnych i antyodblaskowych (polaryzacyjnych), która chroni przed niepożądanym odbiciem światła, zwłaszcza w zakresie UV i pozwala uniknąć na fotografiach smug i białych plam. Uzyskanie zbliżonych właściwości było też celem badań w ramach niniejszej pracy.

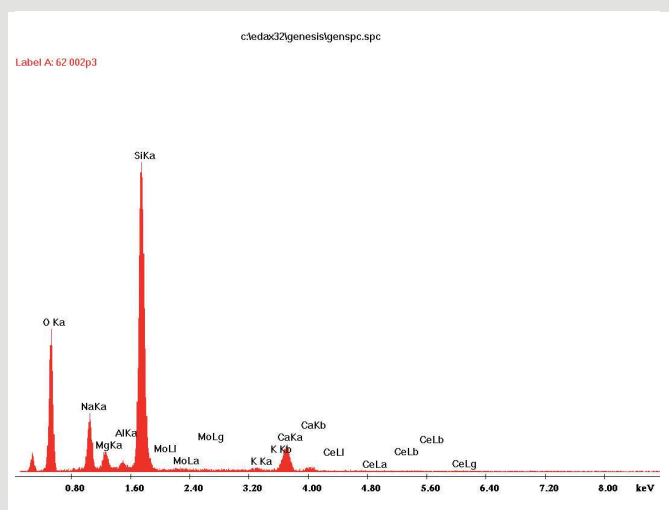
Na rysunku 5. pokazano charakterystyki przepuszczalności (kolor czarny) i odbicia (kolor czerwony) filtra komercyjnego dla modelu aparatu fotograficznego firmy Panasonic (próbka Pbp/2). Na rysunkach 6-8 pokazano charakterystyki przepuszczalności i odbicia dla próbek szkła uzyskanych sposobem zanurzeniowym i natryskowym z prekursorów na bazie TEOS i niektórych składników wyszczególnionych w tabeli 1.



a) SiO_2 : (Mo, Ce)



b) SiO_2 : (Mo, Ce)



c) SiO_2 (Mo, Ce)

Rys. 3. Wyniki badania metodą SEM/EDS dla próbek szkła z powłoką SiO_2 : (Mo, Ce), pr. 62: a), b) - obrazy SEM powierzchni powłoki, odpowiednio przy powiększeniu 20 000x i 50 000x, c) widmo EDS z powierzchni przy powiększeniu 5000x

Tabela 2. Wyniki pomiarów parametrów spektrofotometrycznych dla próbek szkła z powłokami na szkłe float

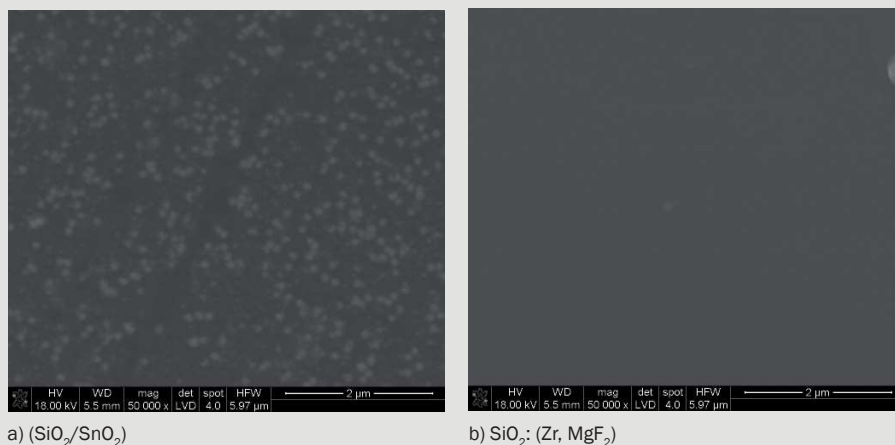
T_L , T_{IR} , T_{UV} – odpowiednio: współczynniki przepuszczalności w zakresie promieniowania widzialnego (380 do 780 nm) dla iluminatorów C i D65, promieniowania podczerwonego (780 do 2500 nm) i promieniowania ultrafioletowego (280 do 380 nm)

Próbka	Badania w transmisji				Badania w odbiciu				
	źródło C T_L [%]	źródło D ₆₅ T_L [%]	T_{IR} [%]	T_{UV} [%]	źródło C T_L [%]	źródło D ₆₅ T_L [%]	T_{IR} [%]	T_{UV} [%]	grubość szkła [mm]
Pbp/2	90,00	90,00	87,00	73,10	8,80	8,80	8,20	8,50	2
Pbf/2	87,90	87,90	85,40	71,80	8,90	9,00	7,90	8,60	2
SiZr28a/28	90,17	90,18	83,87	68,57	8,21	8,21	7,11	7,31	4
SiO ₂ /29	89,97	89,98	81,32	62,88	8,05	8,05	6,78	7,05	3
SiMoO ₄ /31	90,76	90,77	85,70	72,76	7,37	7,37	6,64	6,73	2
SiMg32/32	90,91	90,92	86,19	73,65	7,82	7,93	7,01	7,12	2
SiCo33/33	89,43	89,45	78,10	58,40	7,72	7,72	6,45	6,41	2
Si-Sn34/34	90,44	90,45	81,78	62,53	8,03	8,03	6,89	7,09	3
SiGPMg 72	90,37	90,38	81,09	63,38	8,05	8,06	6,90	6,82	3
SiGPMg/35	90,73	90,74	85,81	72,41	7,80	7,80	6,99	7,01	2
SiPolnet53	90,86	90,87	85,78	72,22	7,70	7,70	6,93	7,11	2
SiPolnetWce/51	90,34	90,35	81,57	62,35	7,91	7,91	6,74	6,72	3
SiPolnet Ti/52	90,55	90,57	81,88	62,61	7,93	7,93	6,94	6,98	3
SikwGPMo/54	90,18	90,20	81,21	62,08	8,03	8,03	6,80	6,83	3
SiSikwGPMoCe/62	90,45	90,46	81,96	62,84	7,21	7,22	6,35	6,82	3

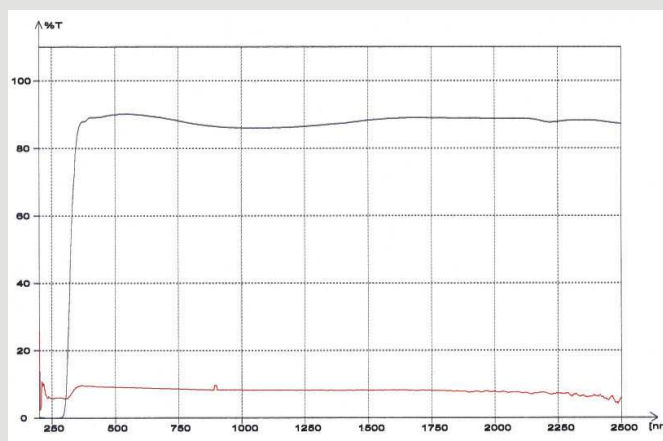
Wyniki badań otrzymanych szkieł z powłokami wskazują, że zastosowane procedury otrzymywania i modyfikacje składu roztworów na bazie TEOS pozwoliły na znaczne zróżnicowanie właściwości powłok pod względem struktury fazowej, morfologii i parametrów spektrofotometrycznych. Potwierdza to szerokie możliwości zastosowania i modyfikacji technik opartych na metodzie zol-żel do otrzymywania powłok o pożądanych właściwościach, zarówno nieorganicznych, jak i hybrydowych organiczno-nieorganicznych. Właściwości powłok mogą być kształtowane zależnie od składu, procedury nanoszenia (zanurzeniowo lub natryskowo) i parametrów procesu następnej obróbki naniesionych warstw. Syntezowanie powłok z roztworów pozwala na wprowadzanie różnego rodzaju domieszek i dodatków organicznych. Umożliwia też kształtowanie zmian właściwości szkieł z powłokami drogą odpowiedniego doboru grubości warstw i tworzenie układów wielowarstwowych, złożonych z warstw o zróżnicowanym składzie i grubości.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

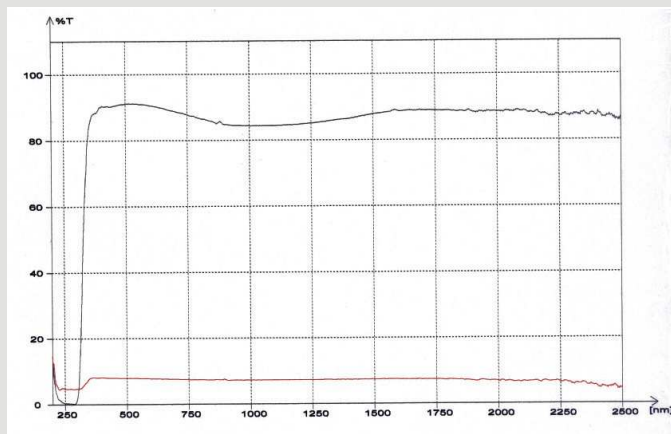
Powłoki na bazie SiO₂ otrzymane w ramach niniejszej pracy z zastosowaniem metody zol-żel miały charakter nanostrukturalny polikrystaliczny lub amorficzny. Morfologia powłok była zróżnicowana, zależnie od stosowanych dodatków, w tym zwłaszcza organicznych, procedury nanoszenia i dalszej obróbki otrzymywanych warstw. Zróżnicowana morfologia powierzchni pozwala uzyskać właściwości antyrefleksyjne i antyodblaskowe, niezbędne w filtrach polaryzacyjnych [11, 20]. W ramach niniejszej pracy udało się uzyskać nanoporowatą strukturę powierzchni nanoszonych warstw już przy niewielkich grubościach. Metoda zol-żel jest przy tym stosunkowo łatwa i tania w stosowaniu. Porównanie uzyskanych parametrów



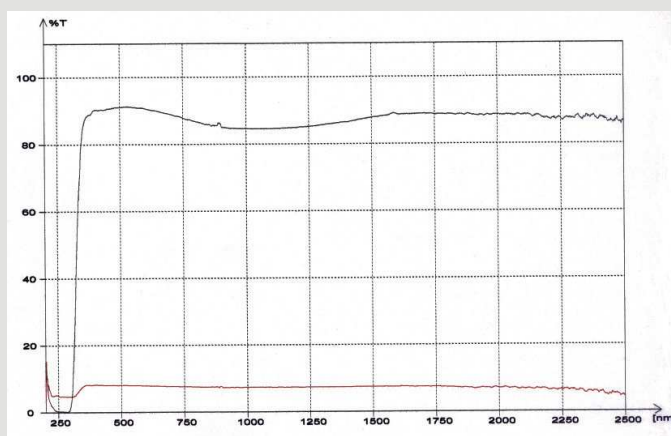
Rys. 4. Obrazy SEM powierzchni powłok przy powiększeniu 50 000x: a) dla próbki szkła z powłoką SiO₂/SnO₂ Si-Sn34 (pr. 34), b) dla próbki szkła z powłoką SiO₂: Zr, MgF₂ (pr. 60)



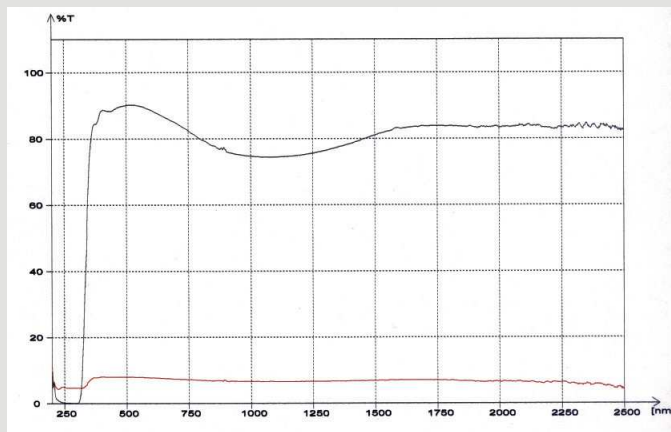
Rys. 5. Charakterystyka przepuszczalności filtra komercyjnego (próbka Pbp/2, grubość szkła 2 mm)



Rys. 6. Charakterystyki spektralne przepuszczalności i odbicia dla próbek SiPolnet53 powłoka hybrydowa zol-żel, obróbka termiczna w temperaturze 240°C (na szkle 2 mm)



Rys. 7. Charakterystyki spektralne przepuszczalności i odbicia dla próbek SiO₂:MgF₂ (natrysk, Aerosol), obróbka termiczna w temperaturze 740°C (na szkle 2 mm)



Rys. 8. Charakterystyki spektralne przepuszczalności i odbicia dla próbek SiO₂:Co powłoka tlenkowa Aerosol, obróbka termiczna w temperaturze 740°C (na szkle 2 mm)

spektrofotometrycznych wskazuje, że zastosowane materiały prekursorów i procedury powlekania pozwalają uzyskać właściwości optyczne w znacznym stopniu zbliżone do filtrów komercyjnych, a nawet, biorąc pod uwagę różnicę grubości szkła, bardziej korzystne pod względem przepuszczalności światła (efekt antyrefleksyjny).

Biorąc pod uwagę addytywność właściwości optycznych, dodatkowe możliwości kształtowania charakterystyk spektralnych może dać zastosowanie szkieł podłożowych barwnych i/lub o specjalizowanych właściwościach optycznych oraz stosowanie układów wielowarstwowych.

LITERATURA

- [1] Żelazowska E. i in.: Powłoki gradientowe polaryzacyjne dla szkieł optycznych i komputerowych, pr. bad. stat., ICIMB – Oddz. Szkoła i Mater. Budowlanych w Krakowie, Kraków 2012
- [2] Muromachi T. et al.: Application of functional coatings by sol-gel metod, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 40, (2006), 267-272
- [3] Morales-Acosta M.D.: et al.: Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films, *J. Non-Crystal. Solids*, 362 (2013), 124-135
- [4] Fink M.: Types of anti-reflective treatments and when to use them, *The Photonics Solutions Update*, January, (2009), 28-31
- [5] Friz M., Koenig F., Feiman S.: New materials for production of optical coatings, *Proc. SVC 35th Ann. Techn. Conf.*, 1992, 143-149
- [6] Lehan J.P.: Determination of grain size in indium tin oxide films from transmission measurements. *Appl. Opt.*, 35, (1996), 5048-5051
- [7] Ristau D. et al.: *Optical Interference Coatings*, Banff, OSA Technical Digest: ThA5-1-ThA5-3, 2001
- [8] Dods S.R.A., Zhang Z., Ogura M.: Highly Dispersive Mirror in Ta₂O₅/SiO₂ for Femtosecond Lasers Designed by Inverse Spectral Theory, *Appl. Opt.*, 38, 21, (1999), 4711-4719
- [9] Ganner P.: Medium-Index mixed-oxide layers for use in AR-coatings. *Proc. SPIE 652*: 69-76, 1986
- [10] Macleod H.A.: *Thin-film optical filters*, Second ed. Adam Hilger LTD, Bristol, 1986
- [11] Pulker H.K.: *Characterization of optical thin films*, *Appl. Opt.*, 18, (1979), 1969-1977
- [12] Pulker H.K.: *Coatings on Glass*, Second, revised ed., Elsevier, Amsterdam 1999
- [13] Patent USA, Nr 5877895 (1995), Multicolor interference coating
- [14] Ying J.Y., Benziger J.B., Navrotsky A.: The Structural Evolution of Colloidal Silica Gels to Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 10, 2571-2582
- [15] Cao W., Hunt A.J.: Improving the visible transparency of silica aerogels, *J. Non-Cryst.*, 176, 1994, 18-25
- [16] Donatti D.A., Viollet D.R.: Effects of HCl on the ultrasound catalyzed TEOS hydrolysis as determined by a calorimetric study, *J. Non-Cryst. Solids*, 208, (1996), 99-104
- [17] Primeau N., Vautey C., Langlet M.: The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study, *Thin Solid Films*, 310, (1997), 47-56
- [18] Pajonk G.M.: Optical transmission properties of silica aerogels prepared from polyethoxidisiloxanes, *J. Non-Cryst. Solids*, 210, (1997), 224-231.
- [19] http://www.h-and-m-analytical.com/pdfs/grazing_incidence.pdf, Bruker AXS, 2001
- [20] Schottner G.: Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, *Chem. Mater.*, 13, (2001), 3422-3435

Zachęcamy do nadsyłania artykułów!
redakcja@szklo-ceramika.pl