

لایهنشانی و ارزیابی خواص اپتیکی و آبگریزی لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-SiO2

مهرداد منیعی، اکبر اسحاقی* و عباسعلی آقایی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۸/۲۶ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۳/۱۳)

چکیده- در این پژوهش، لایه نازک نانوکامپوزیتی فلورید منیزیم – سیلیکا(دو درصد وزنی)/فلورید منیزیم روی زیرلایه شیشهای اعمال شد. به منظور رسیدن به خواص ضد بازتابی، ابتدا لایه های نازک فلورید منیزیم با ضخامت اپتیکی روی زیرلایه شیشهای پوشش دهی شد و سپس لایه نشانی لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2/2-2%SiO2 صورت گرفت. درنهایت اصلاح سازی سطح به کمک محلول PFTS انجام سپس لایه نشانی لایه نازک با استفاده از روش های پراش سنجی پرتو ایکس، طیف سنجی بازتاب کلی تضعیف شده مادون قرمز با تبدیل فوریه، مشخصه یابی لایه نازک با استفاده از روش های پراش سنجی پرتو ایکس، طیف سنجی بازتاب کلی تضعیف شده مادون قرمز با تبدیل فوریه، طیف سنجی مرئی – فرابنفش و میکروسکوپی نیروی اتمی انجام شد. همچنین خواص آبگریزی نمونه توسط اندازه گیری زاویه تماس آب بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد لایه نشانی لایه نازک فلورید منیزیم شش لایه بر دو طرف زیرلایه شیشهای منجر به افزایش عبور تا ۱۹۶۴ درصد شده است. برای شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2/2-9%SiO2 میزان عبور به مقدار ۹۴/۴ یافته که نسبت به شیشه خام عبور بالاتری را حاصل کرده است. همچنین أنالیز اندازه گیری زاویه تماس آب موره آب روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2/2-2%SiO2 میزان عبور به مقدار ۹۴/۴ درصد کاهش یافته که نسبت به شیشه خام عبور بالاتری را حاصل کرده است. همچنین آنالیز اندازه گیری زاویه تماس آب مشخص کرد که زاویه تماس قطره آب روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2/2-2%SiO2 میزان عبور به مقدار ۹۴/۴ درصد کاهش یافته که نسبت به شیشه خام عبور بالاتری را حاصل کرده است. همچنین آنالیز اندازه گیری زاویه تماس آب مشخص کرد که زاویه تماس قطره آب روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2/2-2%SiO2 میزان میزان عبور به مقدار ۹۴/۴ دروی آب روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2/2-2%SiO2 میزای میزاد مرفی زاویه تماس قطره آب روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2/2-2%SiO2 تا د ۱۹۹ در در ه افزایش یافت. لذا لایه نازک

واژههای کلیدی: لایه نازک، نانوکامپوزیت، اصلاحسازی، PFTS، خواص اپتیکی، آبگریزی.

Fabrication of MgF₂-SiO₂ Nanocomposite Thin Films and Investigation of Their Optical and Hydrophobic Properties

M. Maniei, A. Eshaghi^{*} and A. Aghaei

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan, Iran.

Abstract: In this research, $MgF_2-2\%SiO_2/MgF_2$ thin films were applied on a glass substrate. At first, MgF_2 thin films with the optical thickness were deposited on the glass slide substrates. Then, $MgF_2-2\%SiO_2$ thin films were deposited on the glass coated with MgF_2 thin films. Finally, the nanocomposite thin films were surface treated by the PFTS solution. Characterization of the thin film was done by X-Ray defractometry (XRD), attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), UV-Vis spectroscopy, and atomic force microscopy (AFM) techniques. Also, the hydrophobic properties of the samples were investigated by measuring the contact angle of the water. The results showed that the deposition of the six layer MgF_2 thin

* : مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: eshaghi.akbar@gmail.com

films on the two sides of the glass substrate increased the transmission up to 96.4%. For the glass deposited by $MgF_2-2\%SiO_2$ nanocomposite thin films, transmission was reduced to 94.4%, with its transmission being higher than the pure glass. Also, the water contact angle (WCA) analysis determined that the contact angle of the water droplet on the $MgF_2-2\%SiO_2$ nanocomposite thin film coated glass was decreased. On the other hand, the contact angle of the water droplet on the $MgF_2-2\%SiO_2$ nanocomposite thin film coated glass after modification with the PFTS solution was increased up to 119°. So, $MgF_2-2\%SiO_2$ nanocomposite thin films could be used as an antireflective and self-cleaning coating on the surface of the optical devices.

Keywords: Thin Film; Nanocomposite; Modification; PFTS; Optical Properties; Hydrophobicity.

۱ – مقدمه

گردوخاک و آلودگی روی سطح پوشش یک نگرانی مهم است و تمیزکردن قطعات اپتیکی از آلاینده ها برای حفظ کارایی، وقت گیر و گران است. پوشش های خودتمیز شونده برای غلبه بر این نگرانی ها یک راه حل مقرون به صرفه است [۴]. علاوه بر گردوخاک، عمده پوشش های ضد بازتاب به کار رفته در قطعات اپتیکی مختلف تحت شرایط محیطی مانند برف، باران و رطوبت هستند. لذا ضرورت دارد که چنین تجهیزاتی با لایه های فوق آبگریز خودتمیز شونده پوشش دهی شوند [۵ و ۶]. این سطوح دارای زاویه تماس آب بیشتر از ۱۵۰ درجه، و زاویه لغزش معمولاً کمتر از ۱۰ درجه است.

پوششهای ضد بازتاب آبگریز یک روش کاربردی به منظور جلوگیری از کاهش بازدهی عملکرد پوششهای ضد بازتاب به کار رفته در قطعات اپتیکی مثل لنز دوربینها، شیشه ماشینها و ... است. این چنین پوششهایی از تجمع گردوخاک در زمان وزیدن باد شدید، همچنین از حضور قطرات نیم کروی آب در شرایط بارانی و نیز تشکیل بخار در سطح در محیط دارای رطوبت بالا ممانعت به عمل می آورد و سبب حفظ عملکرد بهینه پوشش ضد بازتاب به کار رفته در قطعه اپتیکی می شود [۳].

از طرفی لایه نازک ضد بازتاب فلورید منیزیم یک عیب اساسی دارد و آن عدم پایداری محیطی این فیلمها است. بهعلت قطبیت فلورید منیزیم، فیلمهای ضد بازتاب فلورید منیزیم آبدوست هستند و به آسانی مولکولهای آب را از محیط جذب میکنند. آب ممکن است فیلم فلورید منیزیم را در خود حل کند که باعث اضمحلال فیلم می شود [۷].

یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ لایـه نـازک ضـد بازتـاب منیزیم فلوراید را روی شیشه اعمال کردند. نتـایج ایـن تحقیـق

توجه مستمر در جهت افزایش کارایی قطعات ایتیکی موجب انجام یژوهش در سراسر جهان در جهت به حداقل رساندن تلفات نـوری در این قطعات شده است. بازتاب فرسنل نور که در این دستگاهها اتفاق میافتد یکی از علل عمده تلفات نوری است. این تلفات روی کارایی این تجهیزات تأثیر منفی می گذارد [۱ و ۲]. بـر ایـن اساس استفاده از یوشش های ضد بازتاب باعث کاهش تلفات نوری بازتاب نور خواهد شد. اساس خاصیت ضد بازتابی بر تداخل مخرب نور بازتاب شده از فصل مشترک هـوا- پوشـش و زیرلایه- پوشش استوار است. سادهترین نوع از پوشـش.هـای ضـد بازتاب تداخلي، متشكل از يک تکلايه به ضخامت يکچهارم طول موج از مواد شفاف هستند که ضریب شکست آنها برابر ریشه دوم ضریب شکست زیرلایه است. برای زیرلایه شیشهای، ضریب شکست برابر ۱/۵ است. یک پوشش بهینه تـکلایـه مناسـب بـرای این نوع شیشه باید از یک ماده با ضریب شکست در حدود ۱/۲۳ ساخته شود. متأسفانه هیچ ماده جامدی با چنین ضریب شکست پاييني وجود ندارد. نزديکترين ماده بـ خـواص فيزيکـي مناسـب فلوريد منيزيم با ضريب شكست ١/٣٨ است. پوشش فلوريـد منیزیم روی شیشه در حدود یک درصد بازتاب از خود نشان میدهد که در مقایسه با چهار درصد بازتاب برای شیشه بدون پوشش، مناسب است. از طرفی عملکرد پوشش های ضد بازتاب بهدلیل تجمع گردوغبار بر سطح کاهش می یابد [۳]. بـهطـور کلـی بهخوبی شناخته شده است که نور تابشی روی سطح پوشش هم از طریق بازتاب در فصل مشترک هوا/شیشه پوشش داده شـده و هـم از طریق پراکندگی یا جذب توسط گردوخاک انباشت شده روی سطح از بین میرود. بنابراین درحالی که پوشش های ضد بازتاب روی شیشه می توانند بازتاب را کاهش دهند، اما انباشته شدن

نشان داد که اعمال لایه ناز ک منیزیم فلوراید با ضخامت ۲۵۰ نانومتر روی شیشه می تواند باز تاب را از میزان ۵/۵ درصد به یک درصد کاهش داد. اما فیلمهای ضد باز تاب فلورید منیزیم آب دوست هستند و جذب مولکولهای آب از محیط باعث اضمحلال فیلم می شود [۸]. یان و همکاران در سال ۲۰۱۴ میلادی فیلمهای ضد باز تاب و آبگریز منیزیم فلوراید با دوام مدیطی بالا را تولید کردند [۹]. این فیلمها با استفاده از سل منیزیم فلوراید اصلاح شده با متیل سیلیکون تولید شد. نتایج نشان داد با افزایش متیل سیلیکون به سل منیزیم فلوراید ضریب شکست افزایش یافته و بههمین دلیل عبور کاهش خواهد یافت [۹]. لذا آبگریز کردن فیلم منیزیم فلوراید می تواند راهکار مناسبی برای افزایش دوام محیطی باشد به شرطی که کاهش چشمگیر میزان عبور ایجاد نشود.

لذا هدف از انجام این تحقیق بهبود دوام محیطی و ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی از طریق آبگریزکردن سطح فلورید منیزیم با پوششدهی فیلم نانوکامپوزیتی از فلورید منیزیم و نانوذرات سیلیکا و سپس اصلاحسازی سطح' آن با استفاده از محلول اصلاحساز پرفلورواکتیل تریکلروسیلان' (PFTS) است. تا علاوه بر ایجاد دوام محیطی بالا برای لایه نازک منیزیم فلوراید، میزان عبور تا حد قابل قبولی حفظ شود.

پرفلورواکتیل تریکلروسیلان یک ترکیب اورگانو سیلیکون^۳ با فرمول شیمیایی CF3(CF2)5C2H4SiCl4 است. ترکیبات اورگانو سیلیکون دارای ویژگی شفافیت، آبگریزی و پایداری بسیار عالی در شرایط محیطی هستند. اصلاحسازی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 با PFTS بهدلیل وجود گروههای پایدار متیل و فلوئوروکربن^۴ باعث کاهش شدید انرژی آزاد سطحی و کمک به آبگریزی و عدم جذب آب روی سطح آن می شود [۱۰ و ۱۱].

لذا در این تحقیق ابتدا لایـهنشـانی لایـه نـازک شـش لایـه فلورید منیزیم بهمنظور دستیابی به پوششی ضد بازتاب بـهروش سل-ژل روی زیرلایه شیشهای انجام شد. بعد از آن اعمال لایـه

نازک نانوکامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ و درنهایت اصلاحسازی شیمی سطح با محلول PFTS به منظور دستیابی به خاصیت آبگریزی صورت گرفت.

۲ – مواد و روش تحقیق ۲ – ۱ – مواد

منیزیم استات^۵ با خلوص ۹۹/۵ درصد (شرکت مرک)، تری فلوئورو استیک اسید^۶ با خلوص بیش از ۹۹ درصد (شرکت مرک)، ایزوپروپانول^۷ با خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد (شرکت مرک) و آب مقطر فوق دیونیزه از شرکت کوثر بهمنظور تهیه سل فلورید منیزیم تهیه شدند. کتیل تری متیل آمونیوم بروماید^۸ با خلوص بیش از ۹۸ درصد (شرکت مرک)، نانوپودر سیلیکا (۲۰–۱۰ نانومتر) (شرکت سیگما– آلدریچ)، محلول سدیم هیدروکسید (شرکت مرک) و آب مقطر با هدف ساخت سل میلیکا مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین پرفلورواکتیل تری کلرو سیلان با خلوص ۹۷ درصد (شرکت سیگما– آلدریچ) و تولوئن^۹ با خلوص بیش از ۹۹/۹ درصد (شرکت مرک)، بهمنظور تهیه سل اصلاحساز خریداری شدند.

۲–۲– تهیه سل فلورید منیزیم و لایهنشانی لایه نـازک شـش لایه فلورید منیزیم

با هدف ساخت سل فلورید منیزیم، ۵۷/۰ گرم منیزیم استات در ۱۵ میلیلیتر مایع ایزوپروپانول حل شد. بعد از افزودن دو میلیلیتر تری فلوئورو استیک اسید، و در ادامه ۲ میلیلیتر آب مقطر، محلول در دمای اتاق بهمدت دو ساعت همزده شد. سپس سطح زیرلایهها طی دو مرحله شامل تمیزکاری مقدماتی (شستشو با استون و مواد شوینده) و فرایند آلتراسونیک تمیزکاری شدند. بعد از تمیزکاری و خشککردن، عملیات لایه نشانی فلورید منیزیم شش لایه بهمنظور رسیدن به حداکثر میزان عبور در ناحیه مرئی، توسط فرایند پوشش دهی غوطهوری در سرعت بیرون کشیدن نمونه برابر با چهار میلیمتر بر ثانیه و زمان غوطهوری ۱۵ ثانیه با استفاده از دستگاه سل- ژل غوطه

DOI: 10.29252/jame.38.2.91]

وری اتوماتیک انجام شد. سپس نمونه با هدف خشک شدن و آنیل حرارتی^{۱۰}، در یک کوره هوای در گردش، بهمدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه تحت گرمایش قرار گرفت.

MgF2-2%SiO2 اعمال پوشش نانوكامپوزيتى MgF2-2%SiO2

۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر و یک گرم نانوذرات سیلیکا ۲۰-۱۰ نانومتر در یک فلاکس با هم ترکیب شدند. پس از آببندی و افزایش دمای فلاکس تا ۶۵ درجه سانتی گراد، pH محلول تا عدد هشت توسط افزودن ۸/۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار بالا برده شد. سپس، نانوذرات سیلیکا تحت همزدن یکنواخت به وسیله افزودن ماده اصلاح ساز کتیل تری متیل آمونیوم بروماید، اصلاح سازی سطحی شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه برای همگن سازی مجدد همزده شد.

بعد از آن مقدار مشخصی از سل سیلیکا به سل فلوریـد منیزیم بهمنظور دستیابی به سل MgF2-2%SiO2 افـزوده شـد و سل بهمدت ۳۰ دقیقه همزده شد.

MgF2-2%SiO2 سپس پوششدهی لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 روی لایه نازک فلورید منیزیم شش لایه، با هدف دستیابی به زبری بهینه صورت گرفت. فرایند پوششدهی غوطهوری با نرخ لایهنشانی سه میلیمتر بر ثانیه و زمان غوطهوری ۱۰ ثانیه انجام شد. در ادامه نمونه برای خشکشدن و آنیل حرارتی بهمدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد درون کوره هوای در گردش، تحت گرمایش قرار گرفت.

۲-۴- اصلاحسازی سطح لایے نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2

برای ساخت محلول اصلاحساز PFTS، ۲/۰ درصد حجمی PFTS در تولوئن حل شد و بهمدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همگن شد. سپس لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ بهمدت ۵ دقیقه در محلول اصلاحساز غوطهور شد. درنهایت پوشش در یک آون در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد و بهمدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد تا کاملاً خشک شود [۱۲].

۲-۵- روش مشخصهیابی پوشش نانوکامپوزیتی برای تعیمین فازهای فلورید منیزیم موجود در پوشش نانوک_امپوزیتی MgF2-2%SiO2 از دستگاه پ_راش سینج پرتو ایکس" مدل X'Pert Pro MPD ساخت شرکت PANalytical استفاده شد. اندازه گام ۲۰/۰ درجه، زمان هر گام ۲۰ ثانیه و پراش سنجی در محدوده ۲۵ برابر با ۵ تا ۸۰ درجه تنظیم شد. از دستگاه طیفسنج تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعيف شده^{١٢} (ATR-FTIR; Bruker Germany, Tensor 27) بەمنظور تشخیص پیوندھای شیمیایی سطح پوشش نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 اصلاح شده با PFTS استفاده شد. به منظور اندازه گیری زاویه تماس، قطره آبی به حجم ۲۰ میکرولیتر توسط سرنگ بر سطح نمونه قـرار داده شـد و بلافاصـله تصـويربرداري توسط دوربين ديجيتالي Dino-lite AD-413ZT ساخت کشور تایوان با بزرگنمایی حداکثر ۵۰ برابر صورت گرفت و درنهایت با استفاده از نرم افزار Dino Capture زاویه تماس اندازه گیری شد. اندازه گیری زاویه تماس قطره آب از سه نقطه مختلف صورت گرفت و متوسط آن گزارش شد. طيف جـذب سـطح نمونهها در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰ - ۶۰ بر سانتیمتر با دقت ۱۶ بر سانتیمتر اندازه گیری شد. همچنین طیف عبور نمونهها بهوسيله طيفسنج مادون قرمز - مرئي-فرابنفش""(Shimadzu UV-3100) در محدوده طول مـوجي ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بهدست آمد. در ایـن پـژوهش بـهمنظـور بررسـی توپوگرافی و زبری سطح پوشش نانوکامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی ^{۱۴} مدل Dual Scope C-26 در حالت غیرتماسی استفاده شد.

۳– نتايج و بحث

بهدلیل ضخامت بسیار کم پوشش و عدم تعیین دقیق فازهای فلورید منیزیم در شکل لایه نازک، طیف پراش پرتو ایکس از نمونه پودر فلورید منیزیم که در شرایط مشابه با لایهنشانی لایه نازک تهیه شده بود، گرفته شد. در شکل های (۱) و (۲) کارت استاندارد فلورید منیزیم و پیکهای پراش پودر فلورید منیزیم



شکل ۲– الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوپودر فلورید منیزیم

نشان داده شده است. زوایای پراش به دست آمده در شکل (۲) بیانگر فاز فلورید منیزیم هستند. پیکهای تیز موجود در الگو بیانگر درجه بالای تبلور فلورید منیزیم است که می توان آن را به دمای بالای آنیل نسبت داد. شبکه بلوری غالب فلورید منیزیم در این الگوی پراش، تتراگونال است. اندازه کریستالیت فلورید منیزیم با استفاده از رابطه شرر، ۱۸/۷۳ نانومتر محاسبه شد [۸ ۱۳ و ۱۴].

با هدف رسیدن به ضخامت اپتیکی بهینه لایه نازک فلورید منیزیم، عبور پوششهای لایه نازک فلورید منیزیم در تعداد لایههای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در همین راستا، پوششهای لایه نازک فلورید منیزیم یک تا نه لایه ساخته شد. در شکل (۳) طیف عبور لایه نازکهای فلورید منیزیم در محدوده طول موجی ۵۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با تعداد لایههای متفاوت نشان داده شده است. همان طور که از منحنی عبور مشخص است حداکثر عبور برای پوششهای لایه نازک فلورید

منیزیم در محدوده طول موج مرئی یعنی ۳۸۰ تا ۷۶۰ نانومتر مربوط به پوشش شش لایه فلورید منیزیم بوده که میزان عبور برای این پوشش برابر با ۹۶/۴ درصد در طول موج ۵۵۰ نانومتر است. درنتیجه پوشش لایه نازک شش لایه فلورید منیزیم به-عنوان پوششی با ضخامت بهینه انتخاب شد.

به دلیل این که سیلیکا ضریب شکست پایینی (در حدود ضریب شکست بستره) داراست و برای ایجاد پوششهای فوق آبگریز بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. در آزمایشگاه لایه نازک نانوکامپوزیتی منیزیم فلوراید با درصدهای وزنی مختلف (۱ و ۲ و ۳ و ۴ و ۵) روی لایه نازک شش لایه فلورید منیزیم پوشش دهی شد. نتایج طیف سنجی نوری و اندازه گیری زاویه تماس نشان داده که لایه نازک نانوکامپوزیتی منیزیم فلوراید با دو درصد وزنی سیلیکا حالت بهینه برای برخورداری از بالاترین میزان عبور و زاویه تماس قطره آب است.

طیف عبور نمونههای کامپوزیتی فلورید منیزیم با نسبتهای

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۲۸، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۸



شکل ۳- طیف عبور شیشه لایهنشانی شده با فلورید منیزیم در تعداد لایههای متفاوت



شکل ۴– طیف عبور شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیت فلورید منیزیم در درصدهای مختلف نانوذرات سیلیکا

مقادیر معین (معمولاً کمتر از ۱۰۰ نانومتر)، تأثیر منفی زبری سطح بر میزان عبور را به حداقل مقدار می رساند. همان طور که در طیف عبور قابل مشاهده است، با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا در زمینه فلورید منیزیم و درنتیجه افزایش زبری سطح، درصد عبور به طور مرتب در حال کاهش است و تنها در دو درصد حجمی سیلیکا این قاعده برقرار نیست که علت آن را

 ۲، ۲، ۳، ۴ و ۵ درصد حجمی نانوذرات سیلیکا اصلاح شده در شکل (۴) نشان داده شده است. افزایش درصد نانوذرات سیلیکا رابطه مستقیم با افزایش پراکنش نور از سطح دارد. در واقع پراکنش حاصل از زبری سطح، منبع اصلی کاهش عبور در ساختارهای میکرو یا نانومقیاس است. به خصوص وقتی زبری سطح از طول موج بزرگتر باشد. بنابراین کنترل زبری سطح در



شکل ۵– مقایسه طیف عبور شیشه بدون پوشش، شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه، شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 و شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 پس از اصلاحسازی با PFTS

می توان نزدیک ترشدن به ضخامت بهینه بیان کرد. به عبارتی تأثیر ضخامت اپتیکی در این حالت بیشتر از پراکنش حاصل از زبری سطح است.

طيف عبور شيشه بدون پوشش، شيشه لايهنشاني شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه، شیشـه لایـهنشـانی شـده بـا پوشش فلورید منیزیم شـش لایـه و لایـه نـازک نانوکـامپوزیتی MgF2-2%SiO2 و همچنین شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شــش لایــه و لایــه نــازک نانوکـامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ پس از اصلاحسازی در شکل (۵) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۵) مشخص شده است، شیشه بدون پوشش دارای حداکثر عبور ۹۱/۵ درصد در ناحیه مرئی، شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه دارای حداکثر میزان عبور ۹۶/۴ درصد در ناحیه مرئی، شیشه لايەنشانى شدە با پوشش فلوريد منيزيم شش لايه و لايه نـازك نانوکامیوزیتی MgF2-2%SiO2 دارای حداکثر ۹۴/۴ درصد عبور در ناحیه مرئی و شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نـازک نانوکـامپوزیتی MgF2-2%SiO₂ پـس از اصلاحسازی دارای حداکثر ۹۴/۶ درصد عبور در ناحیه مرئی است. در واقع نتایج نشان داد که اعمال پوشش فلوریـد منیـزیم

شش لایه روی شیشه خام توانسته حداکثر عبور در ناحیه مرئی را تا حد ۴/۹ درصد افزایش دهد. این افزایش بهدلیل ضریب شکست پایین تر فلورید منیزیم نسبت به شیشه و نیز نزدیک بودن ضخامت پوشش فلورید منیزیم شـش لایـه بـه ضـخامت اپتيكى است. اعمال لايه نـازك نانوكـامپوزيتى MgF₂-2%SiO₂ روى پوشش فلوريد منيزيم شش لايه باعث كاهش عبور شده است. این کاهش عبور را میتوان به افزایش زبری سطح و درنتیجه افزایش پراکندگی نور پس از اعمال پوشش نانوکامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ نسبت داد. در واقع پراکنش حاصل از زبری سطح، منبع اصلی کاهش عبور در ساختارهای میکرو یا نانومقیاس است [۱۵ و ۱۶]. همانطور که در شکل (۵) مشاهده می شود، لایه نازک اصلاح شده با PFTS، درصد عبور بیشتری نسبت به لایه نازک اصلاحنشده دارد که می توان آن را به افزایش تداخلهای مخرب حاصل از بازتاب نور از سطح پوشش لایه نازک نانوکامپوزیت اصلاح شده نسبت به لايه نازك نانوكامپوزيت اصلاح نشده نسبت داد. بـهطور كلـي، درصد عبور لایه نازک اصلاح شده به مراتب بالاتر از شیشه بدون يوشش است.

شکل (۶) زاویه تماس قطره آب روی سطح لایـه نـازک



°CA=۴۲/۶ شکل ۶– زاویه تماس قطره آب روی لایه نازک فلورید منیزیم لایهنشانی شده به روش سل– ژل



CA=۱۱/۴۶° شکل ۷- زاویه تماس قطره آب روی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتیMgF2-2%SiO2

فلورید منیزیم را نشان میدهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود زاویه تماس لایه ناز ک فلورید منیزیم برابر با ۴۲/۶ درجه است و نشان میدهد که سطح لایه ناز ک فلورید منیزیم آبدوست است. این میزان زاویه تماس برای لایه نشانی محلولهای اصلاحساز آبگریز روی سطح لایه ناز ک فلورید منیزیم چندان مناسب نیست و باعث تشکیل لایه یکنواخت و چسبنده روی سطح نمی شود [۱۷].

به طور کلی بر اساس معادله یانگ ترشوندگی جامدات وابسته به ترکیب شیمیایی آنها و وضعیت انرژی سطحی، مورفولوژی سطح و برهمکنش بین مایع و سطح جامد است. فلورید منیزیم از لحاظ شیمی سطح، آبدوست است و انرژی سطحی بالایی دارد، این درحالی است که درصد بالای تخلخل موجود در پوششهای فلورید منیزیم حاصل از فرایند سل-ژل، منجر به ایجاد سطحی ناصاف می شود. مطابق استدلال وزل اگر سطح زبر باشد، سطح تماس جامد- مایع واقعی در زیر قطره، بزرگتر از سطح صاف است. پس یک سطح با انرژی سطحی بالا زمانی که زبر است نسبت به زمانی که صاف

است خودبه خود با سرعت بیشتری خیس می شود [۱۸ و ۱۹]. پوشش فلورید منیزیم حاصل از فرایند سل – ژل، به علت تخلخل و قطبیت ذرات فلورید منیزیم، آبدوست هستند. در واقع دارای ناحیه سطح ویژه بالایی هستند که سبب می شود ملکولهای آب به آسانی از محیط، جذب سطح شوند. آب جذب شده با هوا در تخلخلها و زبری های فیلم جایگزین می-شود و علاوه بر این که باعث افزایش ضریب شکست و کاهش عبور می شود، با گذشت زمان منجر به اضمحلال پوشش فلورید منیزیم می شود. لذا یک روش برای بهبود دوام محیطی تغییر خاصیت فیلم از آبدوستی به آبگریزی است. این تغییر خاصیت، معمولاً با واردکردن مولکول های آلی و گروه های آبگریز پلیمری به فیلم حاصل می شود.

در شکل (۷) تصویر مربوط به اندازه گیری زاویه تماس قطره آب روی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود زوایه تماس قطره آب روی لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 برابر ۱۱/۴۶ درجه است که نشان می دهد

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۸

٩٨

اعمال لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ باعث آبدوستی بیشتر سطح میشود زیرا که در اثر افزودن نانوذرات سیلیکا، زبری سطح افزایش پیدا کرده و میتواند سطح تماس بیشتری را با قطره آب داشته باشد.

همان طور که بیان شد فلورید منیزیم از لحاظ شیمی سطح آبدوست است و انرژی سطحی بالایی دارد. با افزایش زبری می توان خاصیت آبدوستی را در لایه نازک فلورید منیزیم افزایش داد. اگر برجستگیهای سطح پهن باشند و سطح تماس بیشتری را با قطره داشته باشند زاویه تماس کمتر می شود و مایع روی سطح پهن می شود. اما اگر سطحی دارای برجستگیهای بسیار نوکتیز باشد و فاصله میان این برجستگیها نزدیک هم باشد وقتی قطره آب روی این سطح قرار می گیرد تنها نوک این برجستگیها با قطره در تماس قرار می کند و آن را به صورت کروی نگه می دارد و این امر زاویه تماس را افزایش می دهد [۷۱ و ۲۰].

برجستگیهای ایجاد شده در سطح لایه نازک فلورید منیزیم در اثر تشکیل کامپوزیت با نانوذرات سیلیکا بهصورتی است که وقتی قطره آب روی این سطح قرار می گیرد، امکان محبوس شدن هوا بین برجستگیهای سطح و قطره وجود ندارد و سطح تماس قطره و لایه نازک بیشتر می شود و زاویه تماس کمتر می شود. این امر باعث می شود که رسوب دهی محلول آبگریز بهصورت صاف، یکنواخت و با چسبندگی عالی روی سطح لایه نازک فلورید منیزیم صورت پذیرد.

بر اساس معادله ونزل شرط تعادل برای قطره آب برابر است با: ($\cos\theta_{\rm r} = R_{\rm f} \cos\theta_{\rm Y}$). در اینجا، w زاویه تماس ظاهری در حالت ونزل، v زاویه تماس یانگ برای سطح صاف همان ماده است که تنها تحت تأثیر برهمکنش های شیمیایی سطح است و $R_{\rm f}$ فاکتور زبری، عبارت است از نسبت واقعی سطح جامد- مایع به سطح صاف، است. از اینرو باید مقدار $R_{\rm f}$ روی یک سطح زبر بزرگتر از یک باشد. بر اساس معادله ونزل، اگر سطح ذاتاً آبدوست باشد ($\Theta_{\rm Y}$) با ایجاد زبری

سطح آبدوست تر خواهد شد، یعنی مقدار زاویه تماس کاهش خواهد یافت [۱۸]. گان و همکاران در سال ۲۰۱۵ تاثیر افزایش زبری سطح را روی خواص اپتیکی و آبدوستی شیشه پوشش داده شده با ذرات سیلیکا بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که با افزایش زبری سطح زاویه تماس شیشه کاهش مییابد و آبدوست تر می شود به طوری که با افزایش میزان زبری، زاویه تماس از حدود ۴۰ درجه به کمتر از پنج درجه کاهش مییابد [۱۷].

بهمنظور بررسى تأثير تشكيل كامپوزيت لايه نازك فلوريـد منیزیم با نانوذرات سیلیکا بر توپوگرافی و میزان زبری سطح، بـا استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی تصاویر سهبعدی و دوبعدى از سطح لايـه نـازك فلوريـد منيـزيم و لايـه نـازك نانوكامپوزيتي MgF2-2%SiO2 تهيمه شد. شكل (٨) تصوير دوبعدی و سهبعدی از سطح لایه نازک فلوریـد منیـزیم و لایـه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 را نشان میدهد. همانطور که در شکل (۸- الف) مشخص است سطح لایه نازک فلوریـد منیزیم دارای زبری سطح یکنواخت است. مقدار جـ ذر میـانگین مربع برای سطح لایه نازک فلورید منیزیم (Rrms) ۱۵/۴ نانومتر است. شکل (۸- ب) مربوط به سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ است. همان طور که در تصویر مشاهده می شود، در لایے نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2، زبری سطح افزایش یافته و پستیوبلندیهایی روی سطح ایجاد شده است. جذر میانگین مربع برای این نمونه معادل با ۲۱/۲ نانومتر است. تصاویر دوبعدی میکروسکوپی نیروی اتمی نشان میدهد که با افزودن نانوذرات سيليكا به لايه نازك منيزيم فلورايد، زبري بهصورت يكنواخت افزايش يافته است كه اين يكنواختي توزیع، پراکنش کمتر و درنتیجـه کـاهش عبـور کمینـه را بـرای پوشش نانوکامپوزیتی دربر داشته است.

لایه نازک فلورید منیزیم لایهنشانی شده توسط روش سل ژل دارای زبری سطح متوسط (۱۵/۴ نانومتر) است که باعث پراکندگی نور میشود و یکی از علل بازتاب اندک این پوشش است. از طرفی بهعلت انرژی سطحی بالا و زبری متوسط

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۸



شکل ۸- تصاویر دوبعدی و سهبعدی میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مربوط به نمونههای: الف) لایه نازک فلورید منیزیم و ب) لایه نازک MgF2-2%SiO2



شکل ۹– نمادین فرایند ساخت لایه نازک نانوکامپوزیت فلورید منیزیم آبگریز

سطح، لایه نازک فلورید منیزیم چسبندگی متوسط در هنگام لایهنشانی محلولهای اصلاحساز آبگریز از خود نشان می دهد. به همین دلیل در هنگام لایهنشانی فیلمهای آبگریز روی سطح لایه نازک فلورید منیزیم، ممکن است محلول پوشش دهی روی سطح لایه نازک به صورت غیریکنواخت و به شکل قطره قطره شکل بگیرد. دستیابی به فیلمهای فلورید منیزیم با چسبندگی مناسب، مستلزم فعالسازی سطح فلورید منیزیم از طریق بالا بردن مساحت سطح آن است. بنابراین یکی از روش های افزایش چسبندگی، افزایش زبری سطح است [1۸].

همان طور که در شکل (۹) می توان دید، بعد از لایـهنشـانی لایه نـازک نانوکـامپوزیتی MgF2-2%SiO2، پیونـدهای سـطحی اغلـب شـامل گـروه هیدروکسـیل OH و متیـل CH3 هسـتند.

گروههای متیل بر اثر آنیل حرارتی با دمای ۴۵۰ درجه، حذف شده و اغلب شامل گروههای سطحی هیدروکسیل OH میشوند. مولکولهای PFTS شامل یک سر قطبی (کلروسیلانها) و یک سر غیرقطبی (فلوئوروکربن) هستند که در فرایند اصلاحسازی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2، سر قطبی آن با گروههای هیدروکسیل سطح پیوند میدهد و درنتیجه سر غیرقطبی آن بهصورت پیوندهای آزاد روی سطح قرار می گیرند.

برمبنای بیان ونزل، در نتیجه جایگزینی پیوندهای غیرقطبی CF با پیوندهای قطبی OH روی سطح زبر لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2، سطح تماس جامد-مایع در زیر قطره کاهش مییابد و متعاقباً سطح تماس هوا-مایع در زیر

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۸

شکل ۱۰– زاویه تماس قطره آب روی شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 یس از اصلاحسازی

شکل ۱۱– تصاویر مربوط به قطره آب قرار گرفته روی سطوح شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم، شیشه لایهنشانی شده با فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2+2%SiO2 و نیز شیشه لایهنشانی شده با فلورید منیزم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 پس از اصلاحسازی

قطره افزایش می یابد. در این حالت گذار از آبدوستی به آبگریزی رخ میدهد.

همان طور که در شکل (۱۰) مشاهده می شود زاویه تماس قطره آب روی شیشه لایه نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 پس از اصاحسازی برابر با ۱۱۹/۷ درجه به دست آمده است. نتایج به دست آمده در شکلهای (۶) و (۷) و (۱۰) گذار از آبدوستی به آبگریزی را پس از اعمال پوشش فلورید منیزیم شش لایه و سپس لایه نشانی لایه نازک نانوکامپوزیتی 2SiO2%-MgF2 و درنهایت اصلاحسازی سطح با محلول PFTS، نشان می دهد.

در شکل (۱۱) تصویر مربوط به قطرات آب قرار گرفته روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم شـش

لایه و شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم ۶ لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 و شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 پس از اصلاحسازی نشان داده شده است. همان طور که در تصویر مشخص است، قطرات آب روی سطح شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم شش لایه کاملاً پهن شدهاند و سطح شیشه را خیس کردهاند. همچنین قطرات آب قرار گرفته روی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی SiO2%SiO2 زاویه تماس بسیار پایینی دارند که نشاندهنده آبدوستی شدید سطح است. زبری نانومتری ناشی از وجود ذرات نانومتری سیلیکا باعث می شود که فیلم ها پس از اصلاحسازی توسط PFTS، به دلیل وجود انرژی آزاد

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۸

شكل ۲۲- طيف ATR-FTIR لايه نازك نانوكامپوزيتي SiO2%SiO2 و لايه نازك نانوكامپوزيتي MgF2-2%SiO2 اصلاح شده با PFTS

سطحی بسیار پایین ناشی از تشکیل گروههای -Si-CH3 آبگریز شوند. قطرات آب روی سطح نمونه لایه نازک نانوکامپوزیتی اصلاحشده بهصورت تقریباً کروی روی سطح نمونه قرارگرفتهاند که نشاندهنده آبگریزی بالای سطح این نمونه است.

تركيب شيميايي سطح اصلاح شده توسط محلول PFTS با استفاده از آنالیز طیفسنجی بازتاب کلی تضعیفشده تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱۲) طیف بازتاب كلى تضعيف شده تبديل فوريه مادون قرمز لايـه نـازك نانوكامپوزيتى MgF2-2%SiO2 اصلاحنشده و اصلاحشده بـا PFTS را نشان می دهد. باندهای جذبی مشاهده شده در اطراف عدد موج ۲۹۰۰ و ۱۴۰۰ بر سانتیمتر بهدلیل ارتعاش کششی گروههای CH₃ است [۲۱]. پیک Si-C برای فیلم اصلاح نشده كاملاً قابل مشاهده است. طيف ATR-FTIR فيلمهاي اصلاح نشده یک باند جذب بسیار قوی در نزدیکی ۱۰۰۰ بر سانتیمتر نشان میدهند که به علت ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-Si است [۲۲]. پیکهای در حدود ۹۰۰، ۱۶۵۰ و باند جذب پهـن در حدود ۳۴۰۰ بر سانتیمتر ناشی از گروههای OH– است. گروههای OH برای فیلم اصلاح نشده کاملاً قابل مشاهده است، که پس از اصلاح سطح توسط PFTS ناپدید میشوند. گروههای هیدروکسیل موجود در سطح نانوکامپوزیت فلورید منیزیم اصلاح نشده با مولکولهای آب پیونـدهای هیـدروژنی تشکیل میدهد و باعث افزایش ترشوندگی و کاهش زاویـه

تماس قطره آب می شود. فیلم های اصلاح شده توسط PFTS به دلیل وجود انرژی آزاد سطحی بسیار پایین ناشی از تشکیل گروه های C-F و زبری نانومتری ناشی از وجود ذرات نانومتری، توانایی رسیدن به خاصیت آبگریزی را دارند [۲۸-۲۳].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق لایهنشانی پوشش فلورید منیزیم شـش لایـه با استفاده از روش سل- ژل روی زیرلایـه شیشـهای انجـام شـد. سپس با هدف ایجاد خاصیت آبگریزی لایـهنشانی لایـه نـازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 و درنهایت اصلاحسازی شیمی سطح با استفاده از محلول ۲/۰ درصد حجمی PFTS در تولوئن انجام شد. نتایج آنالیزهای صورت گرفته روی پوشـش حاصل نشان داد که:

۱- شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه مقدار عبور را از ۹۱/۵ درصد تا ۹۶/۴ درصد افزایش داده است.
۲- عبور شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش MgF2- لایه پس از پوشش دهی لایه نازک نانوکامپوزیتی -MgF2 لایه یازان عبور آن ۹۴/۴ درصد SiO2 اندازه گیری شد.

۳- شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شـش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF₂-2%SiO₂ پس از اصلاحسازی با محلول PFTS عبوری برابر با ۹۴/۶ درصد دارد که حدود سه ۵- زاویه تماس قطره آب روی شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شـش لایه و لایـه نـازک نانوکامپوزیتی -MgF2
2%SiO2 پس از اصلاحسازی تا مقدار ۱۱۹ درجه افزایش یافت و سطح نمونه از حالت آبدوستی به آبگریزی تغییر کرد.

درصد نسبت به شیشه خام بالاتر است. ۴– اعمال لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF2-2%SiO2 روی شیشه لایهنشانی شده با پوشش فلوریـد منیـزیم شـش لایـه توانسـت زبری را از مقدار ۱۵/۴ نانومتر به ۲۱/۲ نانومتر افزایش دهد.

- 1. surface modification
- 2. Perflourooctyltricholorosilane (PFTS)
- 3. organo-silicon
- 4. fluoro carbon
- 5. magnesium acetate
- 6. Trifluoroacetic acid (TFA)
- 7.2-Propanol
- 8. Cetyl tri methyl ammonium bromide (CTAB)
- 1. Chattopadhyay, S., Huang, Y., Jen, Y.J., Ganguly, A., Chen, K., and Chen, L., "Anti-reflecting and photonic nanostructures", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 69, pp. 1-35, 2010.
- Lee, C., Bae, S.Y., Mobasser, S., and Manohara, H. "A novel silicon nanotips antireflection surface for the micro sun sensor", *Nano letters*, Vol. 5, pp. 2438-2442, 2005.
- Son, J., Kundu, S., Verma, L.K., Sakhuja, M., Danner, A.J., Bhatia C.S., and Yang, H. "A practical superhydrophilic self-cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 98, pp. 46-51, 2012.
- Hegazy, A.A. "Effect of dust accumulation on solar transmittance through glass covers of plate-type collectors", *Renewable Energy*, Vol.22, pp. 525-540, 2001.
- Park, Y.B., Im, H., Im, M., and Choi, Y.K., "Selfcleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, pp. 633-636, 2011.
- Song, Y., Nair, R.P., Zou, M., and Wang, Y., "Superhydrophobic surfaces produced by applying a self-assembled monolayer to silicon micro/nanotextured surfaces", *Nano Research*, Vol. 2, pp. 143-150, 2009.
- 7. Dumasa, L., Quesnela, E., Robicb, J.Y., and Pauleauc, Y., "Characterization of magnesium fluoride thin films produced by argon ion beamassisted deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 382, pp. 61-68, 2001.
- Yang, H.H., and Park, G.C., "A study on the properties of MgF₂ antireflection film for solar cells", *Transactions on electrical and electronic materials*,

- 9. Toluene
- 10. thermal annealing
- 11. X-ray diffraction (XRD)
- 12. attenuated total reflectance fourier- transform Infrared Spectrophotometer (ATR-FTIR)
- 13. UV-Vis spectroscopy
- 14. atomic force microscopy (AFM)

مراجع

واژەنامە

- Vol. 11, pp. 33-36, 2010.
- Yan, L., Dong, F.Q., Zhao, S., Yan, H., Lv, H. and Yuan, X., "Hydrophobic MgF₂ antireflective films with enhanced environmental durability by a sol–gel process", *Materials Letters*, Vol. 129, pp. 156-158, 2014.
- Brinker, C., "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, pp. 31-50, 1988.
- Kuroda, K., Shimojima, A., Kawahara, K., Wakabayashi, R., Tamura, Y., Asakura, Y., and Kitahara, M., "Utilization of alkoxysilyl groups for the creation of structurally controlled siloxane-based nanomaterials", *Chemistry of Materials*, Vol. 26, pp. 211-220, 2013.
- Rao, A.V., Latthe, S.S., Nadargi, D.Y., Hirashima, H., and Ganesan, V., "Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol–gel method", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 332, pp. 484-490, 2009.
- Fragala, M.E., Toro, R.G., Privitera, S., and Malandrino, G., "MOCVD Fabrication of Magnesium Fluoride Films: Effects of Deposition Parameters on Structure and Morphology", Chemical Vapor Deposition, Vol. 17, pp. 80-87, 2011.
- 14. Noack, J., Scheurell, K., Kemnitz, E., Garcia-Juan, P., Rau, H., Lacroix, M., Eicher, J., Lintner, B., Sontheimer, T., Hofmann, T., "MgF₂ antireflective coatings by sol-gel processing: film preparation and thermal densification", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, pp. 18535-18541, 2012.
- 15. Roach, P., Shirtcliffe, N.J., and Newton, M.I., "Progress in superhydrophobic surface development", *Soft matter*, Vol. 4, pp. 224-240, 2008.

۱۰۳

- 16. Mahadik, S.A., Kavale, M.S., Mukherjee, S., and Rao, A.V., "Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol–gel method", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 333-339, 2010.
- Gwon, H.J., Shim, Y.S., Nahm, S., Yoon, S.J., and Jang, H.W., "Superhydrophobic and antireflective properties of the hierarchically nanotextured glass surfaces", *Science of Advanced Materials*, Vol. 7, pp. 695-699, 2015.
- Kluth, O., Rech, B., Houben, L., Wieder, S., Schöpe, G., Beneking, C., Wagner, H., Löffl, A., and Schock, H., "Texture etched ZnO: Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells", *Thin solid films*, Vol. 351, pp. 247-253, 1999.
- 19. Wenzel, R. N., "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, pp. 988-994, 1936.
- 20. Hirvi, J.T., and Pakkanen, T.A., "Wetting of nano grooved, Polymer surfaces", *Langmuir*, Vol. 23, pp. 7724-7729, 2007.
- Hering, N., Schreiber, K., Riedel, R., Lichtenberger, O. and Woltersdorf, J., "Synthesis of polymeric precursors for the formation of nanocrystalline TiCN/amorphous SiCN composites", *Applied* organometallic chemistry, Vol. 15, pp. 879-886, 2001.
- 22. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", *Academic press*, 2013.
- 23. Chen, Y.K., Chang, K.C., Wu, K.Y., Tsai, Y.L., Lu, J.s., and Chen, H., "Fabrication of superhydrophobic

silica-based surfaces with high transmittance by using tetraethoxysilane precursor and different polymeric species", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 8634-8642, 2009.

- 24. Mahadik, S.A., Mahadik, D., Kavale, M., Parale, V., Wagh, P., Barshilia, H.C., Gupta, S.C., Hegde, N. Rao, A.V., "Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method", *Journal of sol-gel science and technology*, Vol. 63, pp. 580-586, 2012.
- 25. Mahadik, S.A., Mahadik, D., Parale, V., Wagh, P., Gupta, S., Rao, A.V., "Recoverable and thermally stable superhydrophobic silica coating", *Journal of sol-gel science and technology*, Vol. 62, pp. 490-494, 2012.
- 26. Manca, M., Cannavale, A., Marco, L.D., Arico, A.S., Cingolani, R., and Gigli, G., "Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilanized silica nanoparticles-based sol- gel processing", *Langmuir*, Vol. 25, pp. 6357-6362, 2009.
- 27. Rao, A.V., Kulkarni, M.M., Amalnerkar, D., and Seth, T., "Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes", *Applied surface science*, Vol. 206, pp. 262-270, 2003.
- Yoldas, B.E., "Modification of polymer-gel structures", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 63, pp. 145-154, 1984.