

لایه‌نشانی و ارزیابی خواص اپتیکی و آبرگریزی لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF_2-SiO_2

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 لایه‌های نازک فلورید منیزیم با ضخامت اپتیکی روی زیرلایه شیشه‌ای پوشش‌دهی شد و سپس لایه‌نشانی لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ صورت گرفت. در نهایت اصلاح‌سازی سطح به کمک محلول PFTS انجام شد. مشخصه‌یابی لایه نازک با استفاده از روش‌های پراش‌سنجی پرتو ایکس، طیف‌سنجی بازتاب کلی تضعیف شده مادون قرمز با تبدیل فوریه، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش و میکروسکوپی نیروی اتمی انجام شد. همچنین خواص آبرگریزی نمونه توسط اندازه‌گیری زاویه تماس آب بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد لایه‌نشانی لایه نازک فلورید منیزیم شش لایه بر دو طرف زیرلایه شیشه‌ای منجر به افزایش عبور تا ۹۶/۴ درصد شده است. برای شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ ، میزان عبور به مقدار ۹۴/۴ درصد کاهش یافته که نسبت به شیشه خام عبور بالاتری را حاصل کرده است. همچنین آنالیز اندازه‌گیری زاویه تماس آب مشخص کرد که زاویه تماس قطره آب روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ کاهش می‌یابد. از طرفی زاویه تماس قطره آب روی شیشه پوشش داده شده با لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ اصلاح شده با PFTS، تا حد ۱۱۹ درجه افزایش یافت. لذا لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ می‌تواند به عنوان پوشش ضد بازتاب و خودتمیز شونده روی سطح قطعات اپتیکی مورد استفاده قرار گیرد.

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

Fabrication of MgF_2-SiO_2 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 diffractometry (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 مکاتبات، پست الکترونیکی: 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 MgF₂-2%SiO₂ 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 MgF₂-2%SiO₂ nanocomposite thin film coated glass was decreased. On the other hand, the contact angle of the water droplet on the MgF₂-2%SiO₂ nanocomposite thin film coated glass after modification with the PFTS solution was increased up to 119°. So, MgF₂-2%SiO₂ 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 تمیز کردن قطعات اپتیکی از آلاینده‌ها برای حفظ کارایی، وقت‌گیر و گران است. پوشش‌های خودتمیزشونده برای غلبه بر این نگرانی‌ها یک راه حل مقرون به‌صرفه است [۴]. علاوه بر گردوخاک، عمده پوشش‌های ضد بازتاب به‌کار رفته در قطعات اپتیکی مختلف تحت شرایط محیطی مانند برف، باران و رطوبت هستند. لذا ضرورت دارد که چنین تجهیزاتی با لایه‌های فوق‌آبگریز خودتمیزشونده پوشش‌دهی 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 به‌منظور جلوگیری از کاهش بازدهی عملکرد پوشش‌های ضد بازتاب به‌کار 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 نیم‌کروی آب در شرایط بارانی و نیز تشکیل بخار در سطح در محیط دارای رطوبت بالا ممانعت به‌عمل می‌آورد و سبب حفظ عملکرد بهینه پوشش ضد بازتاب به‌کار رفته در قطعه اپتیکی می‌شود [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 به‌آسانی مولکول‌های آب را از محیط جذب می‌کنند. آب ممکن است فیلم فلورید منیزیم را در خود حل کند که باعث اضمحلال فیلم می‌شود [۷].

یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ لایه نازک ضد بازتاب منیزیم فلوراید را روی شیشه اعمال کردند. نتایج این تحقیق

توجه مستمر در جهت افزایش کارایی قطعات اپتیکی موجب انجام پژوهش در سراسر جهان در جهت به حداقل رساندن تلفات نوری در این قطعات شده است. بازتاب فرسنتل نور که در این دستگاه‌ها اتفاق می‌افتد یکی از علل عمده تلفات نوری است. این تلفات روی کارایی این تجهیزات تأثیر منفی می‌گذارد [۱ و ۲]. بر این اساس استفاده از پوشش‌های ضد بازتاب باعث کاهش تلفات نوری بازتاب نور خواهد شد. اساس خاصیت ضد بازتابی بر تداخل مخرب نور بازتاب شده از فصل مشترک هوا-پوشش و زیرلایه-پوشش استوار است. ساده‌ترین نوع از پوشش‌های ضد بازتاب تداخلی، متشکل از یک تک‌لایه به ضخامت یک‌چهارم 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 تک‌لایه مناسب برای این نوع شیشه باید از یک ماده با ضریب شکست در حدود ۱/۲۳ ساخته شود. متأسفانه هیچ ماده جامدی با چنین ضریب شکست پایینی وجود ندارد. نزدیک‌ترین ماده با خواص فیزیکی مناسب فلورید منیزیم با ضریب شکست ۱/۳۸ است. پوشش فلورید 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 پوشش‌های ضد بازتاب به‌دلیل تجمع گردوغبار بر سطح کاهش می‌یابد [۳]. به‌طور کلی به‌خوبی شناخته شده است که نور تابشی روی سطح پوشش هم از طریق بازتاب در فصل مشترک هوا/شیشه پوشش داده شده و هم از طریق پراکندگی یا جذب توسط گردوخاک انباشت شده روی سطح از بین می‌رود. بنابراین درحالی که پوشش‌های ضد بازتاب روی شیشه می‌توانند بازتاب را کاهش دهند، اما انباشته‌شدن

نشان داد که اعمال لایه نازک منیزیم فلوراید با ضخامت ۲۵۰ نانومتر روی شیشه می‌تواند بازتاب را از میزان ۹/۵ درصد به یک درصد کاهش داد. اما فیلم‌های ضد بازتاب فلورید منیزیم آب‌دوست هستند و جذب مولکول‌های آب از محیط باعث اضمحلال فیلم می‌شود [۸]. یان و همکاران در سال ۲۰۱۴ میلادی فیلم‌های ضد بازتاب و آبگریز منیزیم فلوراید با دوام محیطی بالا را تولید کردند [۹]. این فیلم‌ها با استفاده از سل منیزیم فلوراید اصلاح‌شده با متیل سیلیکون تولید شد. نتایج نشان داد با افزایش متیل سیلیکون به سل منیزیم فلوراید همزمان با افزایش دوام محیطی فیلم، به دلیل پر شدن تخلخل‌ها ضریب شکست افزایش یافته و به همین دلیل عبور کاهش خواهد یافت [۹]. لذا آبگریز کردن فیلم منیزیم فلوراید می‌تواند 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 آبگریز کردن سطح فلورید منیزیم با پوشش‌دهی فیلم نانوکامپوزیتی از فلورید منیزیم و نانوذرات سیلیکا و سپس اصلاح‌سازی سطح^۱ آن با استفاده از محلول اصلاح‌ساز پرفلورواکتیل تری‌کلروسیلان^۲ (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 $CF_3(CF_2)_5C_2H_4SiCl_4$ است. ترکیبات اورگانو سیلیکون دارای ویژگی شفافیت، آبگریزی و پایداری بسیار عالی در شرایط محیطی هستند. اصلاح‌سازی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ با PFTS به دلیل وجود گروه‌های پایدار متیل و فلئوروکربن^۴ باعث کاهش شدید انرژی آزاد سطحی و کمک به آبگریزی و عدم جذب آب روی سطح آن می‌شود [۱۰ و ۱۱].

لذا در این تحقیق ابتدا لایه‌نشانی لایه نازک شش لایه فلورید منیزیم به منظور دستیابی به پوششی ضد بازتاب به روش سل-ژل روی زیرلایه شیشه‌ای انجام شد. بعد از آن اعمال لایه

نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ و در نهایت 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 فلئورو 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 به منظور 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 سیلیکا 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)، به منظور تهیه سل اصلاح‌ساز خریداری شدند.

۲-۲- تهیه سل فلورید منیزیم و لایه‌نشانی لایه نازک شش

لایه فلورید منیزیم

با هدف ساخت سل فلورید منیزیم، ۵۷ گرم منیزیم استات در ۱۵ میلی‌لیتر مایع ایزوپروپانول حل شد. بعد از افزودن دو میلی‌لیتر تری فلئورو استیک اسید، و در ادامه ۲ میلی‌لیتر آب مقطر، محلول در دمای اتاق به مدت 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 لایه‌نشانی فلورید منیزیم شش لایه به منظور رسیدن به حداکثر میزان عبور در ناحیه مرئی، توسط فرایند پوشش‌دهی غوطه‌وری در سرعت بیرون کشیدن نمونه برابر با چهار میلی‌متر بر ثانیه و زمان غوطه‌وری ۱۵ ثانیه با استفاده از دستگاه سل-ژل غوطه

وری اتوماتیک انجام شد. سپس نمونه با هدف خشک شدن و آنیل حرارتی^۱، در یک کوره هوای در گردش، به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه تحت گرمایش قرار گرفت.

۲-۳- اعمال پوشش نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$

۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر و یک گرم نانوذرات سیلیکا ۲۰-۱۰ نانومتر در یک فلاکس با هم ترکیب شدند. پس از آب بندی و افزایش دمای فلاکس تا ۶۵ درجه سانتی گراد، pH محلول تا عدد هشت توسط افزودن ۰/۸ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار بالا برده شد. سپس، نانوذرات سیلیکا تحت هم زدن 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 هم زده شد. بعد از آن مقدار مشخصی از سل سیلیکا به سل فلورید منیزیم به منظور دستیابی به سل $MgF_2-2\%SiO_2$ افزوده شد و سل به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد.

سپس پوشش دهی لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ روی لایه نازک فلورید منیزیم شش لایه، با هدف دستیابی به زبری بهینه صورت گرفت. فرایند پوشش دهی غوطه وری با نرخ لایه نشانی سه میلی متر بر ثانیه و زمان غوطه وری ۱۰ ثانیه انجام شد. در ادامه نمونه برای خشک شدن و آنیل حرارتی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد درون کوره هوای در گردش، تحت گرمایش قرار گرفت.

۲-۴- اصلاح سازی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی

$MgF_2-2\%SiO_2$

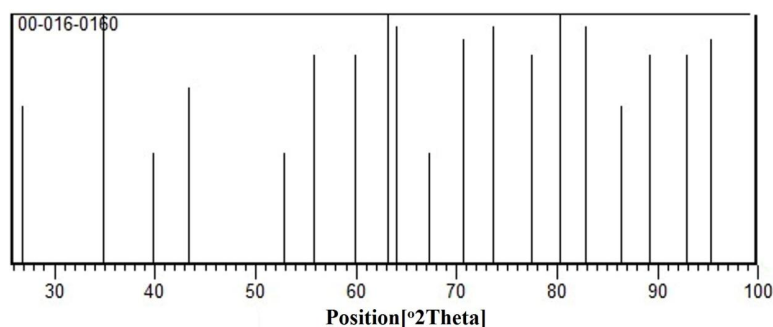
برای ساخت محلول اصلاح ساز PFTS، ۰/۲ درصد حجمی PFTS در تولوئن حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همگن شد. سپس لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ به مدت ۵ دقیقه در محلول اصلاح ساز غوطه ور شد. در نهایت پوشش در یک آون در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد تا کاملاً خشک شود [۱۲].

۲-۵- روش مشخصه یابی پوشش نانوکامپوزیتی

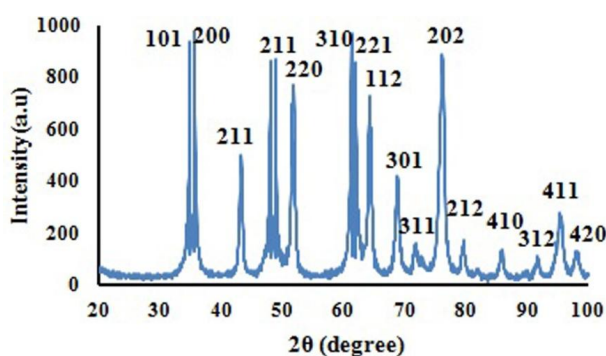
برای تعیین فازهای فلورید منیزیم موجود در پوشش نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ از دستگاه پراش سنخ پرتو ایکس^{۱۱} مدل X'Pert Pro MPD ساخت شرکت PANalytical استفاده شد. اندازه گام ۰/۰۲ درجه، زمان هر گام ۲۰ ثانیه و پراش سنجی در محدوده ۲θ برابر با ۵ تا ۸۰ درجه تنظیم شد. از دستگاه طیف سنخ تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده^{۱۲} (ATR-FTIR; Bruker Germany, Tensor 27) به منظور تشخیص پیوندهای شیمیایی سطح پوشش نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ اصلاح شده با PFTS استفاده شد. به منظور اندازه گیری زاویه تماس، قطره آبی به حجم ۲۰ میکرو لیتر توسط سرنگ بر سطح نمونه قرار داده شد و بلافاصله تصویربرداری توسط دوربین دیجیتالی Dino-lite AD-413ZT ساخت کشور تایوان با بزرگنمایی حداکثر ۵۰ برابر صورت گرفت و در نهایت 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. طیف جذب سطح نمونه ها در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۶۰۰ بر سانتی متر با دقت ۱۶ بر سانتی متر اندازه گیری شد. همچنین طیف عبور نمونه ها به وسیله طیف سنخ مادون قرمز- مرئی- فرابنفش^{۱۳} (Shimadzu UV-3100) در محدوده طول موجی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به دست آمد. در این پژوهش به منظور بررسی توپوگرافی و زبری سطح پوشش نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۴} مدل Dual Scope C-26 در حالت غیر تماسی استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

به دلیل 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 لایه نشانی لایه نازک تهیه شده بود، گرفته شد. در شکل های (۱) و (۲) کارت استاندارد فلورید منیزیم و پیک های پراش پودر فلورید منیزیم



شکل ۱- کارت استاندارد فلورید منیزیم



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

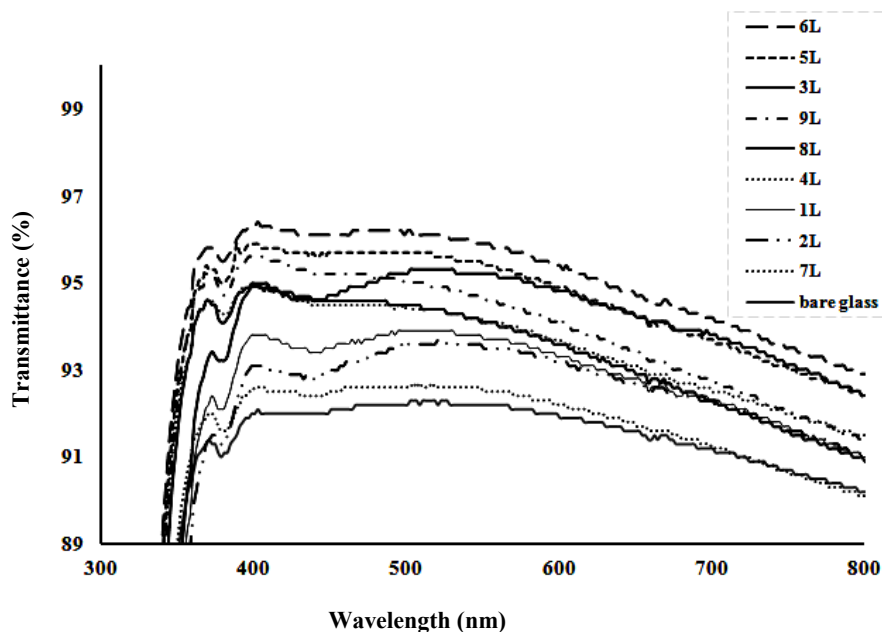
منیزیم در محدوده طول موج مرئی یعنی 380° تا 760° نانومتر مربوط به پوشش شش لایه فلورید منیزیم بوده که میزان عبور برای این پوشش برابر با $96/4\%$ درصد در طول موج 550° نانومتر است. در نتیجه پوشش لایه نازک شش لایه فلورید منیزیم به-عنوان پوششی با ضخامت بهینه انتخاب شد.

به دلیل این که سیلیکا ضریب شکست پایینی (در حدود ضریب شکست بستره) داراست و برای ایجاد پوشش‌های فوق آبریز 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 پوشش‌دهی شد. نتایج طیف‌سنجی نوری و اندازه‌گیری 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.

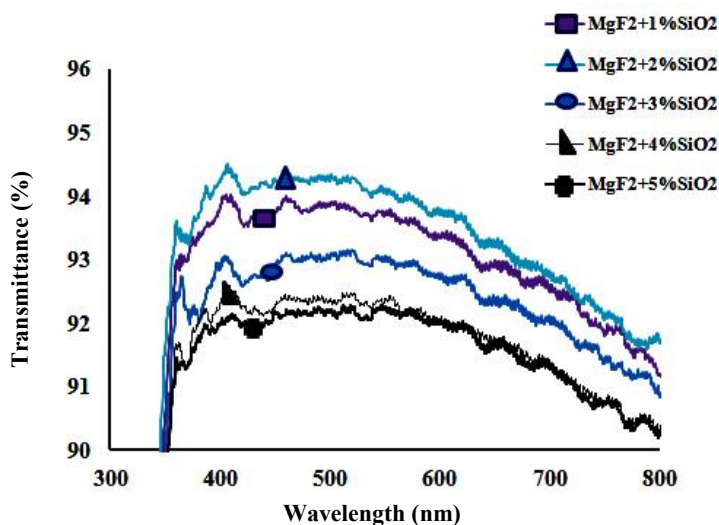
طیف عبور نمونه‌های کامپوزیتی فلورید منیزیم با نسبت‌های

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 می‌توان آن را به دمای بالای آنیل نسبت داد. شبکه بلوری غالب فلورید منیزیم در این الگوی پراش، تراگونال است. اندازه کریستالیت فلورید منیزیم با استفاده از رابطه شرر، $18/73$ 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 300° تا 800° نانومتر با تعداد لایه‌های متفاوت نشان داده شده است. همان‌طور که از منحنی عبور مشخص است حداکثر عبور برای پوشش‌های لایه نازک فلورید



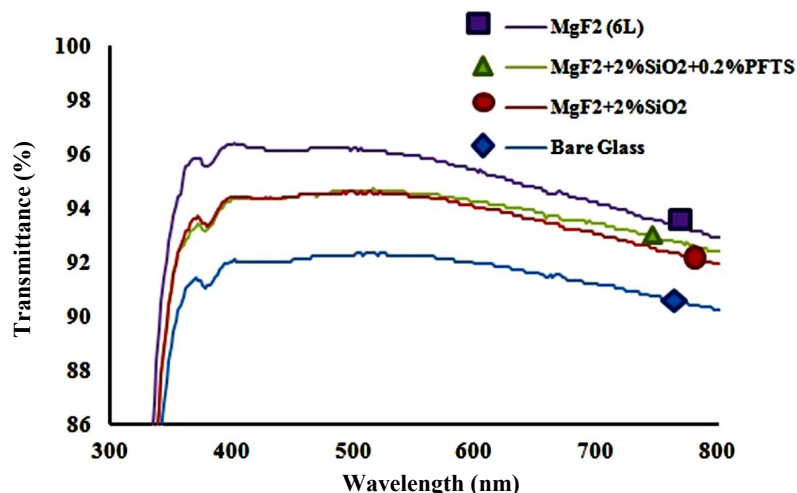
شکل ۳- طیف عبور شیشه لایه‌نشانی شده با فلورید منیزیم در تعداد لایه‌های متفاوت



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 می‌رساند. همان‌طور که در طیف عبور قابل مشاهده است، با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا در زمینه فلورید منیزیم و در نتیجه افزایش زبری سطح، درصد عبور به‌طور مرتب در حال کاهش است و تنها در دو درصد حجمی سیلیکا این قاعده برقرار نیست که علت آن را

در ۱، 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. به‌خصوص وقتی زبری سطح از طول‌موج بزرگ‌تر باشد. بنابراین کنترل زبری سطح در



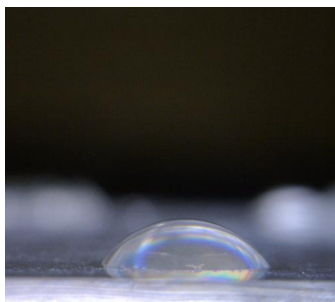
شکل ۵- مقایسه طیف عبور شیشه بدون پوشش، شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه، شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ و شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ پس از اصلاح‌سازی با PFTS

شش لایه روی شیشه خام توانسته حداکثر عبور در ناحیه مرئی را تا حد ۴/۹ درصد افزایش دهد. این افزایش به دلیل ضریب شکست پایین‌تر فلورید منیزیم نسبت به شیشه و نیز نزدیک بودن ضخامت پوشش فلورید منیزیم شش لایه به ضخامت اپتیکی است. اعمال لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ روی پوشش فلورید منیزیم شش لایه باعث کاهش عبور شده است. این کاهش عبور را می‌توان به افزایش زیری سطح و در نتیجه افزایش پراکنندگی نور پس از اعمال پوشش نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ نسبت داد. در واقع پراکنش حاصل از زیری سطح، منبع اصلی کاهش عبور در ساختارهای میکرو یا نانومقیاس است [۱۵ و ۱۶]. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، لایه نازک اصلاح‌شده با PFTS، درصد عبور بیشتری نسبت به لایه نازک اصلاح‌نشده دارد که می‌توان آن را به افزایش تداخل‌های مخرب حاصل از بازتاب نور از سطح پوشش لایه نازک نانوکامپوزیت اصلاح‌شده نسبت به لایه نازک نانوکامپوزیت اصلاح‌نشده نسبت داد. به‌طور کلی، درصد عبور لایه نازک اصلاح‌شده به مراتب بالاتر از شیشه بدون پوشش است.

شکل (۶) زاویه تماس قطره آب روی سطح لایه نازک

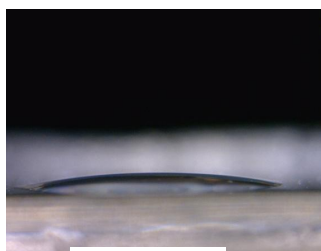
می‌توان نزدیک‌تر شدن به ضخامت بهینه بیان کرد. به عبارتی تأثیر ضخامت اپتیکی در این حالت بیشتر از پراکنش حاصل از زیری سطح است.

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 $MgF_2-2\%SiO_2$ و همچنین شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ 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 لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ دارای حداکثر ۹۴/۴ درصد عبور در ناحیه مرئی و شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ پس از اصلاح‌سازی دارای حداکثر ۹۴/۶ درصد عبور در ناحیه مرئی است. در واقع نتایج نشان داد که اعمال پوشش فلورید منیزیم



$$CA=42/6^\circ$$

شکل ۶- زاویه تماس قطره آب روی لایه نازک فلورید منیزیم لایه‌نشانی شده به روش سل-ژل



$$CA=11/46^\circ$$

شکل ۷- زاویه تماس قطره آب روی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$

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

در شکل (۷) تصویر مربوط به اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود زاویه تماس قطره آب روی لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ برابر $11/46^\circ$ درجه است که نشان می‌دهد

فلورید منیزیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود زاویه تماس لایه نازک فلورید منیزیم برابر با $42/6^\circ$ درجه است و نشان می‌دهد که سطح لایه نازک فلورید منیزیم آبدوست است. این میزان زاویه تماس برای لایه‌نشانی محلول‌های اصلاح‌ساز آبگریز روی سطح لایه نازک فلورید منیزیم چندان مناسب نیست و باعث تشکیل لایه یکنواخت و چسبنده روی سطح نمی‌شود [۱۷].

به‌طور 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 می‌شود. مطابق استدلال و نزل اگر سطح زیر 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

اعمال لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ 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.

همان‌طور که بیان شد فلورید منیزیم از لحاظ شیمی سطح آبدوست است و انرژی سطحی بالایی دارد. با افزایش زبری می‌توان 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 می‌شود و مایع روی سطح پهن می‌شود. اما اگر سطحی دارای برجستگی‌های بسیار نوک‌تیز باشد و فاصله میان این برجستگی‌ها نزدیک هم باشد وقتی قطره آب روی این سطح قرار می‌گیرد تنها نوک این برجستگی‌ها با قطره در تماس قرار می‌گیرد و هوای محبوس بین برجستگی‌ها به قطره نیرو وارد می‌کند و آن را به‌صورت کروی نگه می‌دارد و این امر زاویه تماس را افزایش می‌دهد [۱۷ و ۲۰].

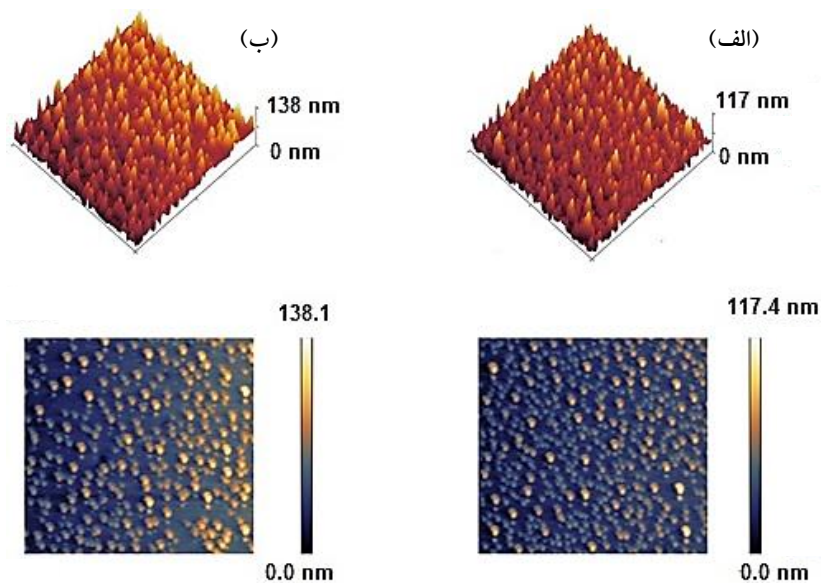
برجستگی‌های ایجاد شده در سطح لایه نازک فلورید منیزیم در اثر تشکیل کامپوزیت با نانوذرات سیلیکا به‌صورتی است که وقتی قطره آب روی این سطح قرار می‌گیرد، امکان محبوس شدن هوا بین برجستگی‌های سطح و قطره وجود ندارد و سطح تماس قطره و لایه نازک بیشتر می‌شود و زاویه تماس کمتر می‌شود. این امر باعث می‌شود که رسوب‌دهی 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: $\cos\theta_w = R_f \cos\theta_Y$. در اینجا، θ_w زاویه تماس ظاهری در حالت ونزل، θ_Y زاویه تماس یانگ برای سطح صاف همان ماده است که تنها تحت تأثیر برهمکنش‌های شیمیایی سطح است و R_f ، فاکتور زبری، عبارت است از نسبت واقعی سطح جامد-مایع به سطح صاف، است. از این رو باید مقدار R_f روی یک سطح زبر بزرگ‌تر از یک باشد. بر اساس معادله ونزل، اگر سطح ذاتاً آبدوست باشد ($\theta_Y < 90^\circ$) با ایجاد زبری

سطح آبدوست‌تر 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 آبدوست‌تر می‌شود به‌طوری که با افزایش میزان زبری، زاویه تماس از حدود ۴۰ درجه به کمتر از پنج درجه کاهش می‌یابد [۱۷].

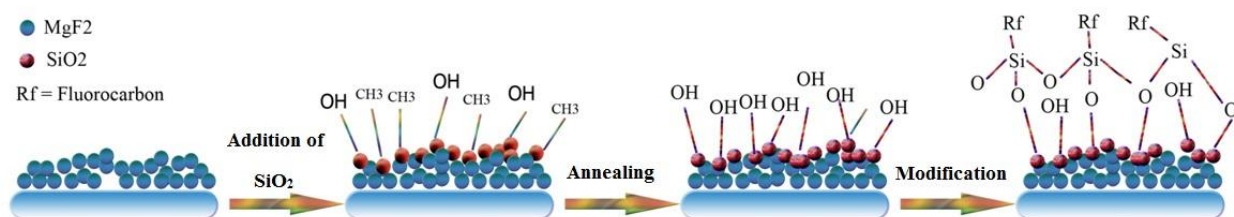
به‌منظور بررسی تأثیر تشکیل کامپوزیت لایه نازک فلورید منیزیم با نانوذرات سیلیکا بر توپوگرافی و میزان زبری سطح، با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی تصاویر سه‌بعدی و دوبعدی از سطح لایه نازک فلورید منیزیم و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ تهیه شد. شکل (۸) تصویر دوبعدی و سه‌بعدی از سطح لایه نازک فلورید منیزیم و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۸-الف) مشخص است سطح لایه نازک فلورید منیزیم دارای زبری سطح یکنواخت است. مقدار جذر میانگین مربع برای سطح لایه نازک فلورید منیزیم (Rrms) ۱۵/۴ نانومتر است. شکل (۸-ب) مربوط به سطح لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، در لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ ، زبری سطح افزایش یافته و پستی و بلندی‌هایی 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 سیلیکا به لایه نازک منیزیم فلوراید، زبری به‌صورت یکنواخت افزایش یافته است که این یکنواختی توزیع، پراکنش کمتر و در نتیجه کاهش عبور کمینه را برای 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



شکل ۸- تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مربوط به نمونه‌های:

(الف) لایه نازک فلورید منیزیم و (ب) لایه نازک $MgF_2-2\%SiO_2$



شکل ۹- نمادین فرایند ساخت لایه نازک نانوکامپوزیت فلورید منیزیم آبرگیز

گروه‌های متیل بر اثر آنیل حرارتی با دمای 450° 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 $MgF_2-2\%SiO_2$ ، سر قطبی آن با گروه‌های هیدروکسیل سطح پیوند می‌دهد و در نتیجه سر غیرقطبی آن به‌صورت پیوندهای آزاد روی سطح قرار می‌گیرند.

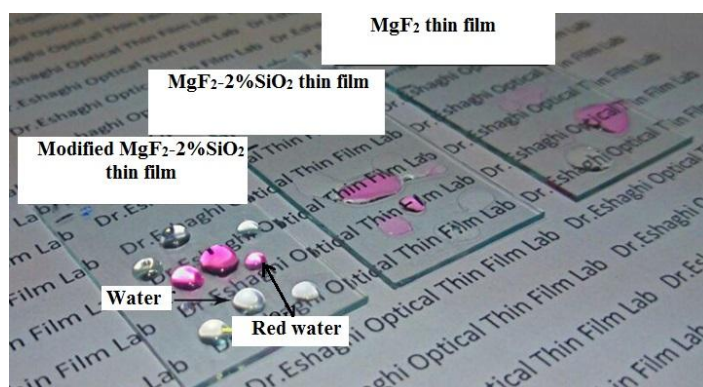
بر مبنای بیان و نزل، در نتیجه جایگزینی پیوندهای غیرقطبی CF با پیوندهای قطبی OH روی سطح زیر لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ ، سطح تماس جامد-مایع در زیر قطره کاهش می‌یابد و متعاقباً سطح تماس هوا-مایع در زیر

سطح، لایه نازک فلورید منیزیم چسبندگی متوسط در هنگام لایه‌نشانی محلول‌های اصلاح‌ساز آبرگیز از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل در هنگام لایه‌نشانی فیلم‌های آبرگیز روی سطح لایه نازک فلورید منیزیم، ممکن است محلول پوشش‌دهی روی سطح لایه نازک به‌صورت غیریکنواخت و به‌شکل قطره‌قطره 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 روش‌های افزایش چسبندگی، افزایش زبری سطح است [۱۸].

همان‌طور که در شکل (۹) می‌توان دید، بعد از لایه‌نشانی لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ ، پیوندهای سطحی اغلب شامل گروه هیدروکسیل OH و متیل CH_3 هستند.



شکل ۱۰- زاویه تماس قطره آب روی شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ پس از اصلاح‌سازی



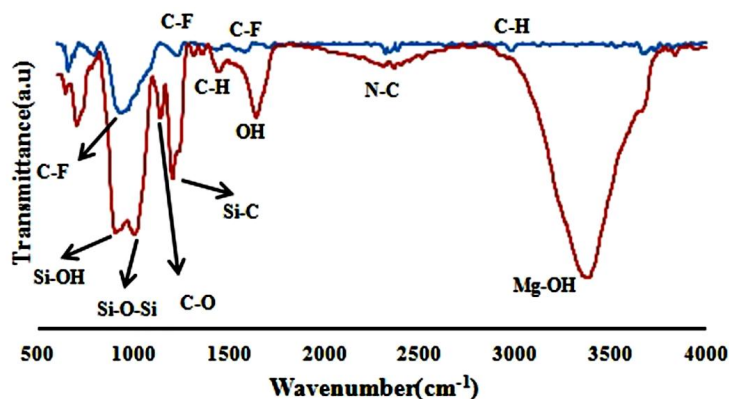
شکل ۱۱- تصاویر مربوط به قطره آب قرار گرفته روی سطوح شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم، شیشه لایه‌نشانی شده با فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2+2\%SiO_2$ و نیز شیشه لایه‌نشانی شده با فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ پس از اصلاح‌سازی

لایه و شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم ۶ لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ و شیشه پوشش داده شده با لایه نازک فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ پس از اصلاح‌سازی نشان داده شده است. همان‌طور 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 $MgF_2-2\%SiO_2$ زاویه تماس بسیار پایینی دارند که نشان‌دهنده آبدوستی شدید سطح است. زبری نانومتری ناشی از وجود ذرات نانومتری سیلیکا باعث می‌شود که فیلم‌ها پس از اصلاح‌سازی توسط PFTS، به‌دلیل وجود انرژی آزاد

قطره افزایش می‌یابد. در این حالت گذار از آبدوستی به آبریزی رخ می‌دهد.

همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود زاویه تماس قطره آب روی شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ پس از اصلاح‌سازی برابر با $119/7$ درجه به‌دست آمده است. نتایج به‌دست آمده در شکل‌های (۶) و (۷) و (۱۰) گذار از آبدوستی به آبریزی را پس از اعمال پوشش فلورید منیزیم شش لایه و سپس لایه‌نشانی لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ و در نهایت اصلاح‌سازی سطح با محلول PFTS، نشان می‌دهد.

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



شکل ۱۲- طیف ATR-FTIR لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ اصلاح شده با PFTS

تماس قطره آب می‌شود. فیلم‌های اصلاح شده توسط PFTS به دلیل وجود انرژی آزاد سطحی بسیار پایین ناشی از تشکیل گروه‌های 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 شش لایه با استفاده از روش سل-ژل روی زیرلایه شیشه‌ای انجام شد. سپس با هدف ایجاد خاصیت آبگریزی لایه‌نشانی لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ و در نهایت اصلاح‌سازی شیمی سطح با استفاده از محلول ۰/۲ درصد حجمی PFTS در تولوئن انجام شد. نتایج آنالیزهای صورت گرفته روی پوشش 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 لایه پس از پوشش‌دهی لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ ۲٪ کاهش یافته است و میزان عبور آن ۹۴/۴ درصد اندازه‌گیری شد.

۳- شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ پس از اصلاح‌سازی با محلول PFTS عبوری برابر با ۹۴/۶ درصد دارد که حدود سه

سطحی بسیار پایین ناشی از تشکیل گروه‌های $-Si-CH_3$ آبگریز شوند. قطرات آب روی سطح نمونه لایه نازک نانوکامپوزیتی اصلاح شده به صورت تقریباً کروی روی سطح نمونه قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده آبگریزی بالای سطح این نمونه است.

ترکیب شیمیایی سطح اصلاح شده توسط محلول PFTS با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی بازتاب کلی تضعیف شده تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱۲) طیف بازتاب کلی تضعیف شده تبدیل فوریه مادون قرمز لایه نازک نانوکامپوزیتی $MgF_2-2\%SiO_2$ اصلاح نشده و اصلاح شده با PFTS را نشان می‌دهد. باندهای جذبی مشاهده شده در اطراف عدد موج ۲۹۰۰ و ۱۴۰۰ بر سانتی‌متر به دلیل ارتعاش کششی گروه‌های $-CH_3$ است [۲۱]. پیک Si-C برای فیلم اصلاح نشده کاملاً قابل مشاهده است. طیف ATR-FTIR فیلم‌های 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 پهن 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 پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌دهد و باعث افزایش ترشوندگی و کاهش زاویه

درصد نسبت به شیشه خام بالاتر است.

۵- زاویه تماس قطره آب روی شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه و لایه نازک نانوکامپوزیتی $\text{MgF}_2\text{-2\%SiO}_2$ و سطح نمونه از حالت آبدوستی به آبگریزی تغییر کرد.

۴- اعمال لایه نازک نانوکامپوزیتی $\text{MgF}_2\text{-2\%SiO}_2$ روی شیشه لایه‌نشانی شده با پوشش فلورید منیزیم شش لایه توانست زبری را از مقدار $15/4$ نانومتر به $21/2$ نانومتر افزایش دهد.

واژه‌نامه

1. surface modification
2. Perfluorooctyltrichlorosilane (PFTS)
3. organo-silicon
4. fluoro carbon
5. magnesium acetate
6. Trifluoroacetic acid (TFA)
7. 2-Propanol
8. Cetyl tri methyl ammonium bromide (CTAB)

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

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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Park, Y.B., Im, H., Im, M., and Choi, Y.K., "Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, pp. 633-636, 2011.
6. Song, Y., Nair, R.P., Zou, M., and Wang, Y., "Superhydrophobic surfaces produced by applying a self-assembled monolayer to silicon micro/nano-textured surfaces", *Nano Research*, Vol. 2, pp. 143-150, 2009.
7. Dumasa, L., Quesnela, E., Robich, J.Y., and Pauleauc, Y., "Characterization of magnesium fluoride thin films produced by argon ion beam-assisted deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 382, pp. 61-68, 2001.
8. Yang, H.H., and Park, G.C., "A study on the properties of MgF_2 antireflection film for solar cells", *Transactions on electrical and electronic materials*, Vol. 11, pp. 33-36, 2010.
9. Yan, L., Dong, F.Q., Zhao, S., Yan, H., Lv, H. and Yuan, X., "Hydrophobic MgF_2 antireflective films with enhanced environmental durability by a sol-gel process", *Materials Letters*, Vol. 129, pp. 156-158, 2014.
10. Brinker, C., "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, pp. 31-50, 1988.
11. 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.
12. Rao, A.V., Lathe, 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.
13. 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.

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.
17. 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.
18. 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.
21. 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.
28. Yoldas, B.E., "Modification of polymer-gel structures", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 63, pp. 145-154, 1984.