بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

ساخت و لایه نشانی لایه نازک ضد بازتاب نانو متخلخل سیلیکا(SiO_2) با روش رسوب گذاری لایه به لایه بر روی زیر لایه شیشه

محمدرضا مجاب و اکبر اسحاقی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، شاهین شهر

چکیده – در این تحقیق، لایه نازک نانو متخلخل سیلیکا (SiO_2) به روش رسوب گذاری لایه به لایه به منظور ساخت پوشش ضد بازتاب مورد استفاده در انواع مصارف تجاری و صنعتی، بر روی زیر لایه شیشه ای، ساخته و لایه نشانی شد. خواص اپتیکی و مورفولوژی سطح با استفاده از تکنیک های UV/vis spectrophotometer و FE-SEM بررسی شدند. نتایج حاصل نشان دادند که ساختار نانو متخلخل سیلیکا با متوسط اندازه تخلخل ۵۰ نانومتر بر روی سطح شیشه تشکیل شده است و حداکثر عبور ٪۹۷ و حداقل انعکاس ٪۱/۸ در بازه طول موج نور مرئی (۵۵۰ نانو متر) حاصل شد.

کلید واژه: ضد بازتاب ،لایه نازک، نانو متخلخل

Fabrication and coating of nano-porous silica anti-reflective thinfilm via layer by layer deposition process on glass substrate

Mohamadreza Mojab and Akbar Eshaghi*

Department of Materials Engineering, Maleke Ashtar University of Technology, Isfahan, Shahin Shahr

Abstract- In this study, nano-porous silica (SiO_2) anti-reflection thinfilm fabricated on glass substrate via layer by layer deposition process. Optical properties and surface morphology was investigated by using UV / vis spectrophotometer and FE-SEM. The results showed that nanostructured porous silica with an average pore size of 50 nm is formed on the glass surface and a maximum transmittance of 97% and a minimum reflection of 1.8% in the wavelength range of visible light (550 nm) was obtained.

Keywords:anti-reflection,nano-porous,thinfilm

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

مقدمه

مواد شفاف کاربردهای بسیار مهم و گسترده ای در زندگی روزمره ما دارند. انواع آینه ها، لنز های محافظ چشمی، ماسک های محافظ شفاف، شیشه های اتومبیل و ساختمان ها، انواع نمایشگرها و سلول های خورشیدی، و... از جمله کاربردهای این مواد می باشند.[1-3] بنابراین پوشش های ضد بارتاب می توانند با افزایش میزان عبور نور و از بین بردن تصاویر مجازی، برای بهبود کیفیت و بازده مواد شفاف، بسیار سودمند باشند. اساس خاصیت ضد انعکاسی که توسط فرنل معرفی شد، بر تداخل مخرب نور بازتاب شده از فصل مشترک هوا-پوشش و زیر لایه-پوشش استوار است. یک پوشش تک لایه با یک ضریب شکست پایین یک نمونه ساده از یک پوشش ضد انعکاس می باشد که البته باید دو شرط زیر را دارا باشد[4]:(۱) ضخامت پوشش باید $\lambda/4$ باشد که λ طول موج نور برخوردی می باشد. (۲) معادله $n_c = (n_a n_s)^{1/2}$ باید برقرار باشد که در اینجا n_c, n_a, n_s به ترتیب (از چپ به راست) ضرایب شکست مربوط به پوشش، هوا و زیر لایه می باشند. برای یک زیر لایه شیشه ای، ضریب شکست برابر با ۱/۵ می باشد و ضریب شکست برای ماده پوشش باید در حدود ۱/۲۲ باشد. به هر حال مواد طبیعی با این چنین ضریب شکست پایینی یا خیلی کمیاب هستند و یا برای تبدیل شدن به یک پوشش نازک خیلی هزینه بر هستند. از آنجایی که نانو تخلخل می تواند ضریب شکست پوشش را کاهش دهد و شرایط لازم برای ایجاد حالت ضد انعکاسی را فراهم کند؛ مواد نانو متخلخل معمولاً به عنوان پوشش های ضد انعکاس انتخاب می شوند.[5-7] ضریب شکست مناسب پوشش های متخلخل می تواند به راحتی با کنترل کردن درصد تخلخل حاصل شود به طوری که درصد بیشتر تخلخل می تواند به کاهش بیشتر ضریب شکست منجر شود. در سال های اخیر روش های متعددی برای تولید مواد متخلخل برای استفاده به عنوان پوشش ضد انعکاس ابداع شده اند. روش هایی مانند: سل-ژل[8]، جدایش فازی[9]، روش رسوب گذاری لایه به لایه[10,11]، رسوب گذاری شیمیایی بخار [12]و... از جمله این روش ها می باشند. در مقایسه با سایر روش ها، روش ساخت لایه به لایه که توسط دیچر و همکارانش در سال ۱۹۹۰ ابداع شد[13]، مناسب تر از سایر روش ها می باشد. ویژگی هایی مانند هزینه مناسب، قابلیت تولید پوشش در سطوح گسترده و با اشکال هندسی مختلف، سطوح ناصاف وتنوع گسترده موادی را که با این روش می توان به پوشش تبدیل کرد، ظرفیت بالایی را برای ساخت وتولید صنعتی پوشش های ضد انعکاس توسط این روش فراهم کرده است. در این روش ضخامت لایه نازک و در نتیجه طول موج مربوط به حداکثر عبور را به راحتی می توان با تغییر تعداد سیکل های لایه نشانی کنترل کرد[14].شرایط متعددی برای تولید یک شیشه ضد انعکاس مناسب باید در نظر گرفته شوند. اولاً پوشش باید پایداری مکانیکی بالا وچسبندگی مناسبی به سطح داشته باشد؛ واز طرفی دیگر مواد مورد استفاده در پوشش و زیر لایه باید به راحتی قابل دسترس و ارزان باشند. سدیم سیلیکات یک ماده ارزان و با بار منفی می باشد که استفاده بسیاری در صنعت دارد[14] و شیشه سودالایم به عنوان زیر لایه، یک ماده ارزان، از نظر شیمیایی پایدارو بسیار شکل پذیر و همچنین قابل بازیافت می باشد و در مقایسه با شیشه های کوارتز گزینه مناسبتری برای مصارف معمولی شیشه می باشد. در این تحقیق، سدیم سیلیکات ابتدا با پلی دی آلیل دی متیل آمونیم کلراید (PDDA) مخلوط شد تا کمپلکس های با بار مثبت (PDDA-silicate) را تشکیل دهند. سپس کمپلکس PDDA-silicate به صورت متناوب به همراه پلی اکریلیک اسید (PAA) لایه نشانی شدند تا پوشش چند لایه (PAA/PDDA-silicate) را بر زیر لایه شیشه سودالایم تشکیل شود. در نهایت، نمونه ها در کوره و در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند.

مواد و روش تحقیق

پلی دی آلیل دی متیل آمونیم کلراید(PDDA) و پلی اکریلیک اسید (PAA) وسدیم سیلیکات همگی به صورت محلول های آبی و از شرکت Sigma-aldrich تهیه شدند. آب یونیزه شده نیز برای رقیق کردن محلول ها و ساخت کمپلکس استفاده شد. قطعات شیشه ای سودالایم با ضخامت ۱ میلیمتر به عنوان زیر لایه استفاده شدند.

برای ساختن کمپلکس PDDA-silicate، به محلول آبی PDDA در حال هم خوردن، محلول آبی سدیم سیلیکات با غلظت به صورت قطره قطره اضافه شد وبا اضافه کردن

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

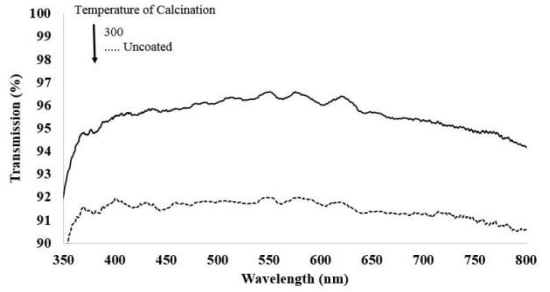
اسید کلریدریک ۱ مولار، pH کمپلکس در حدود عدد ۴ تنظیم شد. سپس برای آماده سازی سطحی، قطعات شیشه ای در محلول ساخته شده از H_2SO_4 98% و 30% H_2O_2 با نسبت حجمی ۳به۱ به مدت ۱۰ دقیقه غوطه ور شدند وسپس توسط آب شسته و خشک شدند. قطعات تازه ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه در محلول PDDA غوطه ور می شوند تا دارای بار مثبت شوند و سپس شستشه و خشک شدند. سپس پوشش چند لایه PAA/PDDA-silicate بر طبق دستورالعمل زیر بر روی نمونه ها لایه نشانی شدند:۱.نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در محلول پلی اکریلیک اسید با pH ۴ غوطه ور شدند و سپس شسته و خشک شدند. ۲.نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در محلول کمپلکس PDDA-silicate غوطه ور شدند و شسته و خشک شدند. مراحل ۱و۲ به تعداد ۱۲ سیکل انجام شدند و پس از خشک شدن، به منظور از بین رفتن مواد پلیمری موجود در پوشش و تشکیل لایه نازک سیلیکای نانو متخلخل، به مدت ۴ ساعت در کوره گردش هوایی و در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند.

خواص اپتیکی لایه نازک به وسیله تکنیک UV/vis spectrophotometer بررسی شد. و مورفولوژی سطح لایه نازک با استفاده از FE-SEM بررسی شد.

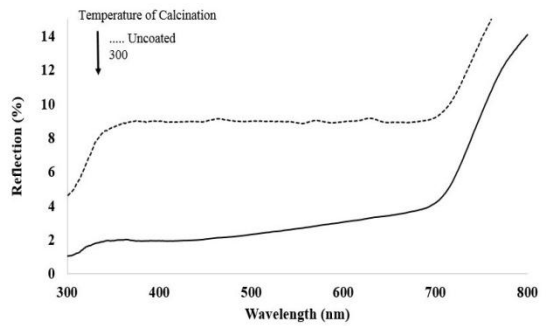
نتایج و بحث

به منظور بررسی خواص ضد انعکاسی پوشش، با استفاده از دستگاه طیف سنج دوپرتویی از آن ها طیف تراگسیل و بازتاب گرفته شد. در شکل های ۱و۲ به ترتیب منحنی های عبور و انعکاس لایه نازک نانو متخلخل سیلیکا کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد و همچنین منحنی مربوط به شیشه بدون پوشش نشان داده شده است. همانطور که از منحنی عبور مشخص است حداکثر عبور برای نمونه بدون پوشش دربازه طول موج مرئی یعنی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر حدود ۹۱ درصد می باشد و برای نمونه دارای پوشش حداکثر عبور که در حدود ۹۷ درصد می باشد مشاهده می شود. در منحنی مربوط به طیف انعکاس مشاهده می شود که برای نمونه بدون پوشش انعکاس نور در بازه مرئی حد اقل در حدود ۹ درصد می باشد اما برای نمونه پوشش داده شده و کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه، انعکاس نور به حداقل ۱/۸ درصد رسیده است.

شیشه های سودالایم دارای ترکیباتی از اکسید های سدیم، پتاسیم و کلسیم می باشند که این ترکیبات برای پایین آمدن دمای نرمی و افزایش شکل پذیری به این نوع شیشه ها اضافه می شوند به طوری که دمای نرمی شیشه های سودالایم در حدود ۶۰۰ درجه سانتیگراد می باشد که در مقایسه با دمای نرمی شیشه های کوارتز که فقط دارای سیلیسیم می باشند و در دمای ۱۵۰۰ درجه نرم می شوند؛ دمای بسیار پایینتری است. بنابراین دمای ۳۰۰ درجه دمای مناسبی برای کلسینه می باشد. شکلهای ۳و۴ تصاویر گرفته شده توسط FE-SEM از سطح لایه نازک، قبل و بعد از عملیات کلسینه را نشان می دهند.شکل ۳، تصویر نمونه را بعد از عملیات لایه نشانی و قبل از عملیات سینترینگ نشان می دهد و لایه نازک تشکیل شده بر روی سطح کاملا" مشخص است. به تدریج با افزایش دما و رسیدن به دمای ۳۰۰ درجه پلیمر های اضافی موجود در لایه نازک می سوزند و خارج می شوند و به جای آن ها تخلخل ایجاد می شود و ذرات سیلیکا نیز تشکیل می شوند. ساختار نانو متخلخل تشکیل شده به وضوح در شکل ۴ مشاهده می شود. وجود همین نانو تخلخل ها باعث افزایش شفافیت و کاهش بازتاب از سطح نمونه می شود.

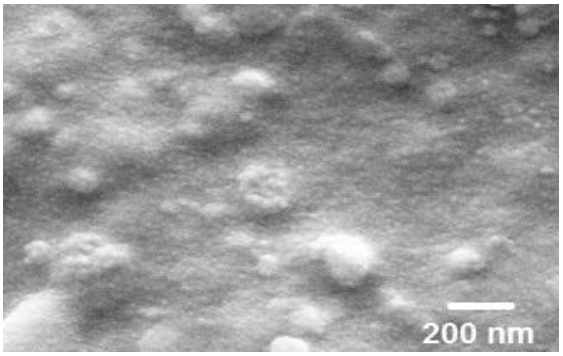


شکل۱.منحنی مربوط به تست عبور(شفافیت)

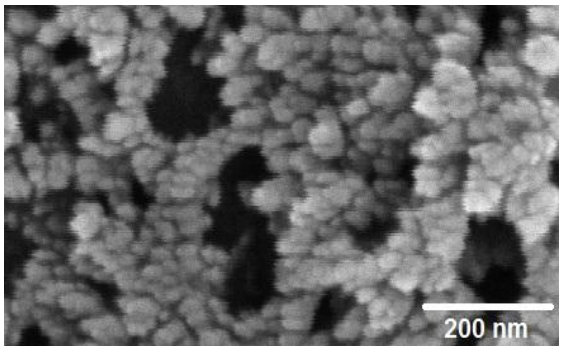


شکل۲.منحنی مربوط به تست میزان انعکاس نور

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]



شکل۳.تصویر گرفته شده توسط FE-SEM از سطح لایه نازک مربوط به نمونه قبل از سینترینگ.



شکل۴.تصویر گرفته شده توسطFE-SEM از سطح لایه نازک مربوط به نمونه بعد از سینترینگ در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج و بررسی ها، حداکثر عبور ٪۹۷ و حداقل انعکاس ٪۱/۸ در بازه طول موج مرئی به دست آمد. و بنا براین توانستیم لایه نازک نانو متخلخل سیلیکا را در دمایی کمتر از دمای نرمی شیشه سودالایم لایه نشانی کنیم و به خواص ضد بازتاب دست یابیم. بدون عملیات سینترینگ و در دمای کمتر از ۳۰۰، سوختن و خروج مواد پلیمری اضافه از سیستم رخ نمی دهد و تخلخل ها تشکیل نمی شوند و در نتیجه خواص اپتیکی مورد نظر به دست نمی آیند.

مراجع

[1] Y.L. Lee, D.S. Ruby, D.W. Peters, B.B. McKenzie, J.W.P.Hsu, *ZnO nanostructures as efficient antireflection layers in solar cells*, **Nano Lett**. 8 (2008) 1501–1505.

[2] S. Walheim, E. Schٰffer, J. Mlynek, U. Steiner, *Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings*, **Science** 283 (1999) 520–522.

[3] P. Yu, C.H. Chang, C.H. Chiu, C.S. Yang, J.C. Yu, H.C. Kuo, S.H. Hsu, Y.C. *Chang,Efficiency enhancement of GaAs photovoltaics employing antireflective indiumtin oxide nanocolumns*, **Adv. Mater**. 21 (2009) 1618–1621.

[4] H.A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, **Elsevier**, New York, 1969.

[5] J. Cho, J. Hong, K. Char, F. Caruso, *Nanoporous block copolymer micelle/micelle multilayer films with dual optical properties***, J. Am. Chem**. Soc. 128 (2006) 9935–9942.

[6] Z. Gemici, P.I. Schwachulla, E.H. Williamson, M.F. Rubner, R.E. Cohen, *Targeted functionalization of nanoparticle thin films via capillary condensation,Nano Lett.* 9 (2009) 1064–1070

[7] M.S. Park, Y. Lee, J.K. Kim, *ternary system, One-step preparation of antireflection film by spincoating of polymer/solvent/nonsolvent ternary system*, **Chem.Mater**. 17 (2005) 3944–3950.

[8] A.L. Pénard, T. Gacoin, J.P. *Boilot, Functionalized sol–gel coatings for optical applications*, **Acc.Chem**. Res. 40(2007) 895-902.

[9] C.Y. Kuo, Y.Y. Chen, S.Y. Lu, *A facile route to create surface porous polymer films via phase separation for antireflection applications*, **ACS Appl. Mater. Interfaces** 1 (2009) 72–75.

[10] Y. Li, F. Liu, J.Q. Sun, *A facile layer-by-layer deposition process for the fabrication of highly transparent superhydrophobic coatings*, **Chem. Commun**. (2009) 2730–2732.

[11] H. Shimomura, Z. Gemici, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Layer-by-layer-assembled high-performance broadband antireflection coatings*, **ACS Appl. Mater. Interfaces** 2 (2010) 813–820.

[12] L. Martinu, D. Poitras, *Plasma deposition of optical films and coatings*: a review, **J. Vac. Sci. Technol**. A 18 (2000) 2619–2645.

[13] Decher, G**.** ***Science*** 1997, *277*, 1232.

[14] Lianbin Zhang, Yang Li, Junqi Sun,* and Jiacong Shen, *Mechanically Stable Antireflection Coatings Fabricated by the Layer-by-Layer Deposition Process and Postcalcination*, **Langmuir** 2008**,** *24*, 10851-10857.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]