

Sol - gel coating morphology and optical behavior of single and multi -layer silica-titania

Abstract

One of the applications of a thin layer films is improved optical properties of the product. In this study, single-layer silica thin film, two and multilayer titania, silica antireflective coatings was prepared on glass surfaces by the sol - gel method. To evaluate these coatings, UV-Vis, FT-IR analysis and Scanning electron microscopy (SEM) was applied. Results showed that the sol-gel coatings were formed uniformly on glasses and coatings made of silica and silica-titania-silica layers showed a maximum transmittance in the range of 99%. The amount of light is approximately 8% higher than uncoated glass. Appropriate use of materials with indices of refraction of coating desirably has led to an increase in the amount of light passing through. These antireflective coatings can well use in various industries such as laser-screen televisions and computer monitors, microscopes, telescopes and solar cells.

Keywords: antireflective coating, silica, titania, multilayer, sol-gel.

بررسی مورفولوژی و رفتار نوری پوشش های سل-ژلی تک و چند لایه سیلیکا- تیتانیا

چکیده:

یکی از کاربردهای لایه نازک، بهبود خواص نوری محصول می باشد. در پژوهش حاضر پوشش های لایه نازک تک لایه سیلیکا، دو و چندلایه ضدبازتاب سیلیکا و تیتانیا به روش سل-ژل بر سطح شیشه ایجاد گردید. در این راستا و برای بررسی پوشش ها از طیف نگاری عبور (UV-VIS)، مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شد. نتایج نشان داد، پوشش ها به روش سل-ژل به خوبی بر سطح شیشه ها تشکیل شده اند و پوشش های سیلیکا، سه لایه سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا ماکزیمم عبوری در حد ۹۹٪ از خود نشان دادند. این مقدار عبور نور تقریباً ۸٪ بیشتر از شیشه بدون پوشش می باشد. استفاده از مواد با ضرایب شکست مناسب و طراحی پوشش ها به نحو مطلوب منجر به افزایش میزان عبور نور شده است. این پوشش های ضدبازتاب به خوبی می توانند در صنایع مختلفی چون لیزر، صفحه تلویزیون و نمایشگرهای رایانه، میکروسکوپ، تلسکوپ و سلول های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند.

کلمات کلیدی: پوشش ضدبازتاب، سیلیکا، تیتانیا، چندلایه، سل-ژل.

مقدمه

در تابش نور به سطح یک شیشه، بازتاب ۸-۱۰٪ نور از سطح هر شیشه مشاهده می شود [۱-۲]. اگرچه این مقدار بازتاب نوری کم می باشد اما در بسیاری از وسایل اپتیکی مانند لیزر، صفحه تلویزیون و نمایشگرهای رایانه، میکروسکوپ، تلسکوپ و سلول های خورشیدی بازتابش نور از سطح هر قطعه اپتیکی، باعث کاهش قابل ملاحظه ای در میزان نور عبوری و از دست رفتن انرژی، کاهش کارایی سیستم و در مواردی ایجاد خطر بازتاب لیزر می شود. بنابراین افزایش میزان عبور یا کاهش بازتاب سطحی ناخواسته از سطح قطعات اپتیکی همواره مورد نظر بوده است [۳-۵]. روش معمول برای افزایش میزان عبور نور ایجاد لایه های نازک تیتانیا و سیلیکا با قابلیت عبور نور بالا می باشد. برای ایجاد لایه های نازک ضدبازتاب از روش های لایه نشانی فیزیکی، اچ شیمیایی و سل-ژل استفاده می شود. از میان این روش ها سل-ژل روش بسیار مناسبی برای تولید پوشش های ضدبازتاب می باشند. مزیت استفاده از این روش نسبت به دیگر روش ها آسان بودن روش کار، ارزانی وسایل مورد نیاز، توانایی کنترل استکیومتری لایه نازک، انجام لایه نشانی در دمای پایین و امکان لایه نشانی بر روی سطوح بزرگ می باشد [۶-۸].

معمولا از پوشش های متخلخل سیلیکا به عنوان پوشش ضدبازتاب استفاده می شود. اگرچه این پوشش ها ضریب شکست پایینی دارند اما خواص مکانیکی ضعیفی نیز شامل می شوند. برای به دست آوردن خواص چسبندگی و سایشی مطلوب باید پوشش های چند لایه چگال جایگزین تک لایه متخلخل گردد [۹]. همچنین باید گفت، پوشش های چندلایه در کاهش بازتاب موثرتر از پوشش های تک و دو لایه عمل می کنند [۱۰-۱۱].

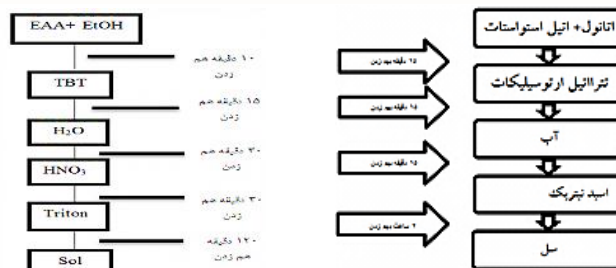
در این تحقیق ابتدا پوشش های تک لایه سیلیکا ایجاد و سپس برای ایجاد پوشش های چندلایه، لایه های بعدی بر روی آن به ترتیب گزارد شده و در نهایت خواص نوری آن ها مورد بررسی قرار گرفت.

روش تحقیق

آماده سازی پوشش های چندلایه

ساخت سل سیلیکا و تیتانیا

برای تهیه سل های سیلیکا و تیتانیا از تترا اتیل ارتوسیلیکات مرک (TEOS)، تترا ان بوتیل ارتوتیتانات (TBT)، آب مقطر، اتانول خالص، اسید نیتریک مرک به عنوان کاتالیزست و از اتیل استواساتات مرک (به عنوان جمع کننده) استفاده گردید. همچنین در محلول ها از تریتون به مقدار ۴۰ گرم بر لیتر به عنوان یک عامل سورفکتانت غیر یونی تخلخل را استفاده گردید [۱۲]. سل تیتانیا با ترکیب TBT: EtOH: H₂O: HNO₃=1: 114: 2: 0.32 و سل سیلیکا H₂O: EtOH: TEOS: HNO₃= 1:3.5:0.175:0.01 تهیه شدند. نحوه مخلوط کردن سل به صورت دیاگرام شکل ۱ می باشد. برای هم زدن محلول از دستگاه هیتر مگنت با سرعت ۲۵۰ rpm بهره گرفته شد. پس از آماده شدن، به مدت ۲۴ ساعت به منظور پیر سازی در محیط نگه داری گردیدند.



شکل ۱: نحوه آماده سازی سل

پوشش دهی و عملیات حرارتی

پس از تهیه سل ها، پوشش دهی به روش غوطه وری بر روی لام های آزمایشگاهی با ابعاد ۱*۲۵*۷۰ انجام شد. قبل از غوطه وری، نمونه ها توسط آب مقطر ابتدا شستشو و سپس با بکارگیری اتانول خشک گردیدند. پوشش دهی توسط دستگاه Dip Coater با سرعت رفت و برگشت ۲۵ mm/min و زمان غوطه وری برای لایه سیلیکا دو بار غوطه وری در ۳۰ ثانیه و برای تیتانیا ۳۰ ثانیه در نظر گرفته شد. نحوه پوشش دهی و نمونه ها در جدول ۱ مشاهده می شود.

جدول ۱: پوشش های چندلایه تولیدشده مختلف

نامگذاری	نحوه قرار گرفتن لایه ها
S	Glass/silica
st	Glass/silica/titania
sts	Glass/silica/titania/silica
stst	Glass/silica/titania/silica/titania
ststst	Glass/silica/titania/silica/titania/silica/titania

پس از پوشش دادن، نمونه ها مدتی در هوای محیط قرار گرفته تا خشک و بعد به کوره برنامه دار منتقل گردیدند. توسط این کوره عملیات حرارتی در دماهای ۱۲۰، ۲۷۰ و ۴۵۰ درجه به مدت ۳ ساعت انجام گردید.

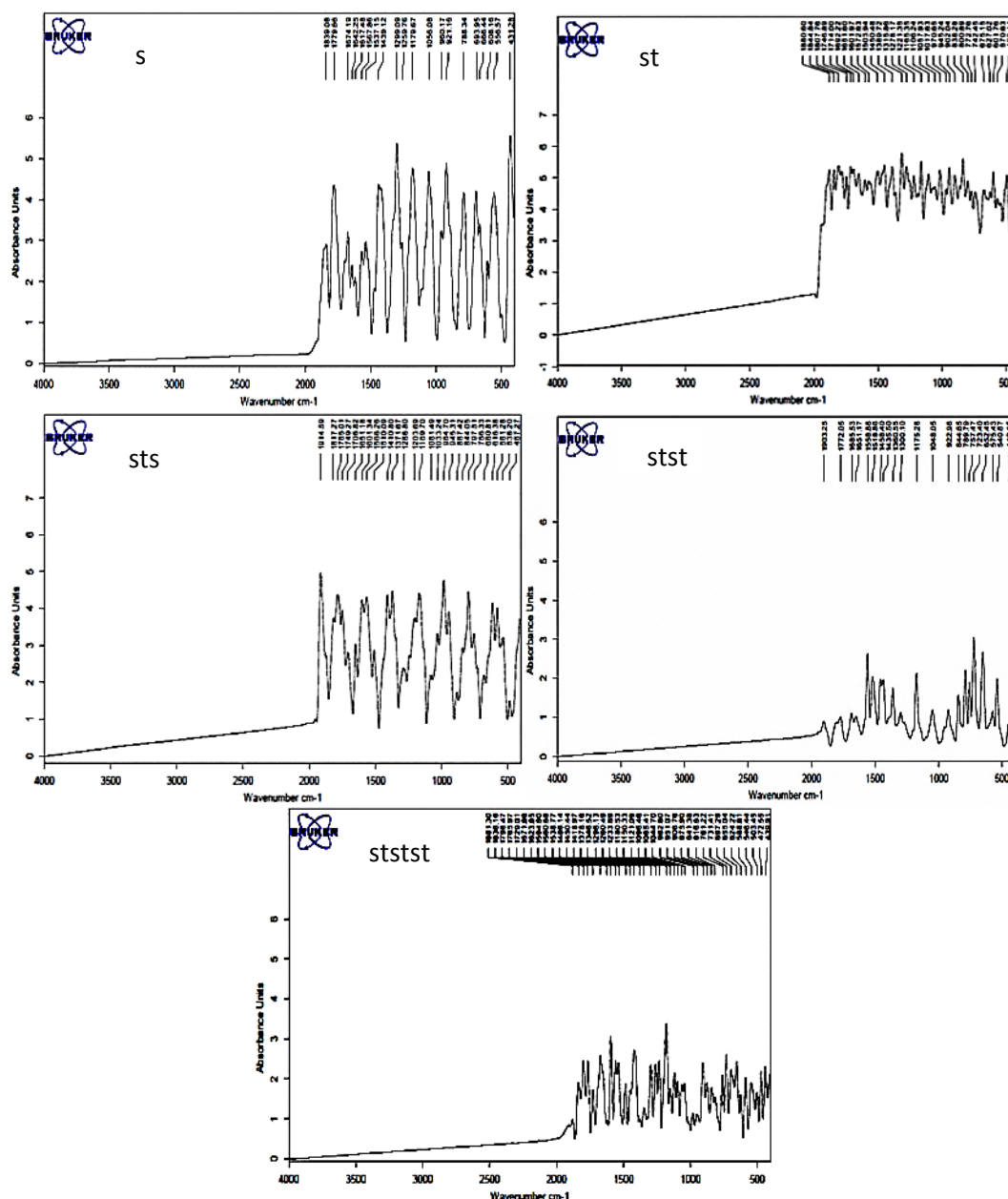
بررسی پوشش ها

به منظور بررسی رفتار نوری پوشش ها از دستگاه UV-VIS (Bruker Tensor 27) استفاده گردید. میزان عبور در محدوده طول موج ۳۰۰-۹۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. به منظور بررسی گروه های عاملی به وجود آمده بر سطح پوشش از دستگاه طیف نگاری مادون قرمز FT-IR (Jasco v-550) استفاده شد. طیف نگاری جذب در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ 1/cm انجام شد. همچنین به منظور بررسی مورفولوژی، اندازه ذرات و ضخامت از میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM بهره گرفته شد.

نتایج و بحث

طیف نگاری مادون قرمز پوشش ها

طیف نگاری مادون قرمز پوشش‌های تک لایه سیلیکا و چند لایه سیلیکا-تیتانیا در شکل ۲ ملاحظه می‌شود. به طور مشخصی پیک‌ها در cm^{-1} ۴۵۰، ۸۰۰ و ۱۰۸۰ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی جنبشی یا نوسانی، خمشی و نامتقارن پل‌های سیلیکا می‌باشند [۱۳-۱۴]. پیوندهای تیتانیا بین cm^{-1} ۵۰۰ تا ۹۰۰ [۱۵-۱۶] و پیوند Si-O-Ti در cm^{-1} ۹۲۰-۹۶۰ اتفاق می‌افتند [۱۷-۱۸].



شکل ۲: طیف نگاری مادون قرمز پوشش‌های تک و چندلایه سیلیکا-تیتانیا

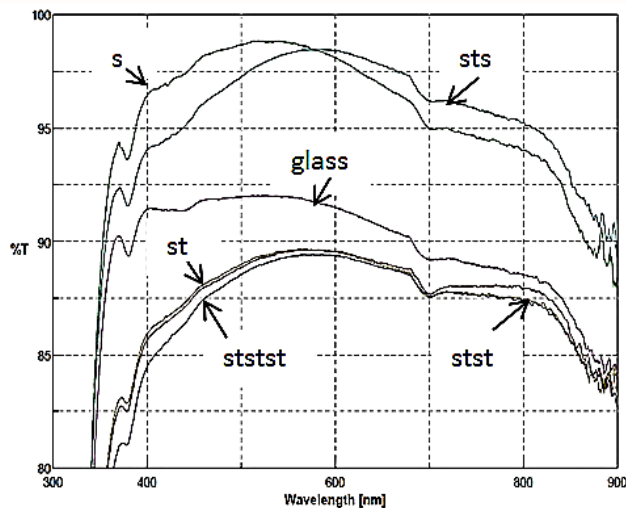
در پوشش تک لایه سیلیکا S، پیک های سیلیکا 1056 cm^{-1} و 1179 و 1259 تا 1000 cm^{-1} با شدت مناسبی وجود دارند. حضور عامل های سیلیکا نشان دهنده تشکیل پیوند سیلیکا در پوشش در اثر کندانسیون می باشد. پیک قوی در 1299 cm^{-1} در این طیف مربوط به ارتعاشات C-O-C می باشد [۱۷]. با لایه نشانی تیتانیا بر سیلیکا در پوشش دولایه سیلیکا-تیتانیا st، پیک های سیلیکا بین $1000-1250 \text{ cm}^{-1}$ و برخی از پیک های موجود در $500-900 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به تیتانیا می باشند. همان طور که مشاهده می شود، شدت پیک های سیلیکا با لایه نشانی تیتانیا بر سیلیکا کم شده است. پیک 945 cm^{-1} در این طیف نیز مربوط به تداخل ضعیف Ti-O-Si می باشد. پیک نسبتا قوی این نمودار در 1378 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O-C می باشد [۱۹]. در طیف sts، فاز آمورف سیلیکا در 1033 cm^{-1} از شدت بالایی برخوردار می باشد. پیک های سیلیکایی قوی دیگری نیز در 1169 cm^{-1} و 797 وجود دارند. همچنین پیک قوی 616 cm^{-1} مربوط به تیتانیا می باشد. پیوند Ti-O-Si در 945 cm^{-1} رخ داده که نسبتا پیک ضعیفی است. پیک های نمودار S و sts تقریبا مشابه می باشند، با این تفاوت که sts به علت افزایش ضخامت به سمت طول موج های بزرگتر سوق پیدا کرده است.

در طیف stst پیک Ti-O-Si در 922 cm^{-1} از شدت بیشتری نسبت به گروه عاملی سیلیکا برخوردار می باشد. پیک قوی در 789 cm^{-1} و 757 مربوط به تیتانیا می باشد. کلا پیک ها در نمودار st و sts از شدت بیشتری نسبت به stst و ststst برخوردار می باشند که نشان دهنده تشکیل بیشتر پیوندها در حالت دو و سه لایه می باشد. در طیف ststst شدت پیک ها نسبت به stst کم می باشد و آشفته‌گی بیشتری روی سطح قرار دارد. قویترین پیک مربوط به سیلیکا می باشد. شدت پیک Ti-O-Si نیز در این طیف کمتر از تیتانیا می باشد.

در کل در همه نمودارهای پوشش های چند لایه پیوند Si-O-Si و Ti-O-Ti مشاهده می شود. همچنین تقریبا در اکثر پوشش های چندلایه، پیوند Ti-O-Si دیده می شود. اما در اکثر موارد شدت این پیک ها ضعیف می باشند. همچنین در نمودارهای S، sts شدت پیک های اضافی دیگر کم می باشد و تقریبا دارای طیف ها و گروه های عاملی مشابه و پیک های سیلیکایی قویتری نسبت به دیگر پوشش ها می باشند.

طیف نگاری عبور نور پوشش ها

در شکل ۳ طیف عبور نور به دست آمده از دستگاه UV در گستره $300-900$ نانومتر برای پوشش ها مشاهده می گردد. بیشینه عبور نور نمونه ها نیز در جدول ۳ خلاصه شده است. همان طور که مشاهده می شود، پوشش تک لایه سیلیکا و پوشش سه لایه سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا دارای بیشینه عبوری به میزان تقریبا ۹۹٪ در حوالی به ترتیب 530 و 600 نانومتر می باشند. شیشه بدون پوشش تقریبا دارای ۹۱٪ عبور نور می باشد. لذا با اعمال این دو پوشش تقریبا به میزان ۸٪ افزایش عبور نور نسبت به شیشه بدون پوشش حاصل می شود. از نتایج قسمت قبل مشاهده شد، طیف نگاری مادون قرمز هر دو پوشش تقریبا همسان می باشد. نتایج طیف نگاری عبور نیز تقریبا دارای جواب یکسانی است. شاید یکی از علت های عبور خوب دو پوشش، غالب بودن فاز آمورف سیلیکا در این پوشش ها می باشد. فاز آمورف سیلیکا به دلیل نبود مرزخانه ها منجر به افزایش عبور نور می شوند. از دلایل دیگر آن ترتیب قرار گیری مناسب پوشش sts به صورت سه لایه که لایه تیتانیا بین دو لایه سیلیکا ساندویچ شده است، می باشد. این ترتیب قرارگیری با وجود ضخامت زیاد منجر به افزایش میزان عبور نور گردیده است. پوشش تیتانیم تک لایه دارای بیشینه عبور نور به میزان ۸۹/۵٪ می باشد. پوشش هایی که لایه آخر آنها تیتانیا می باشد، تقریبا در حوالی این میزان می باشند. نتایج نشان می دهد، ترتیب قرارگیری لایه ها، تعداد لایه ها و نوع ترکیب لایه ها در میزان نور عبوری موثر است.



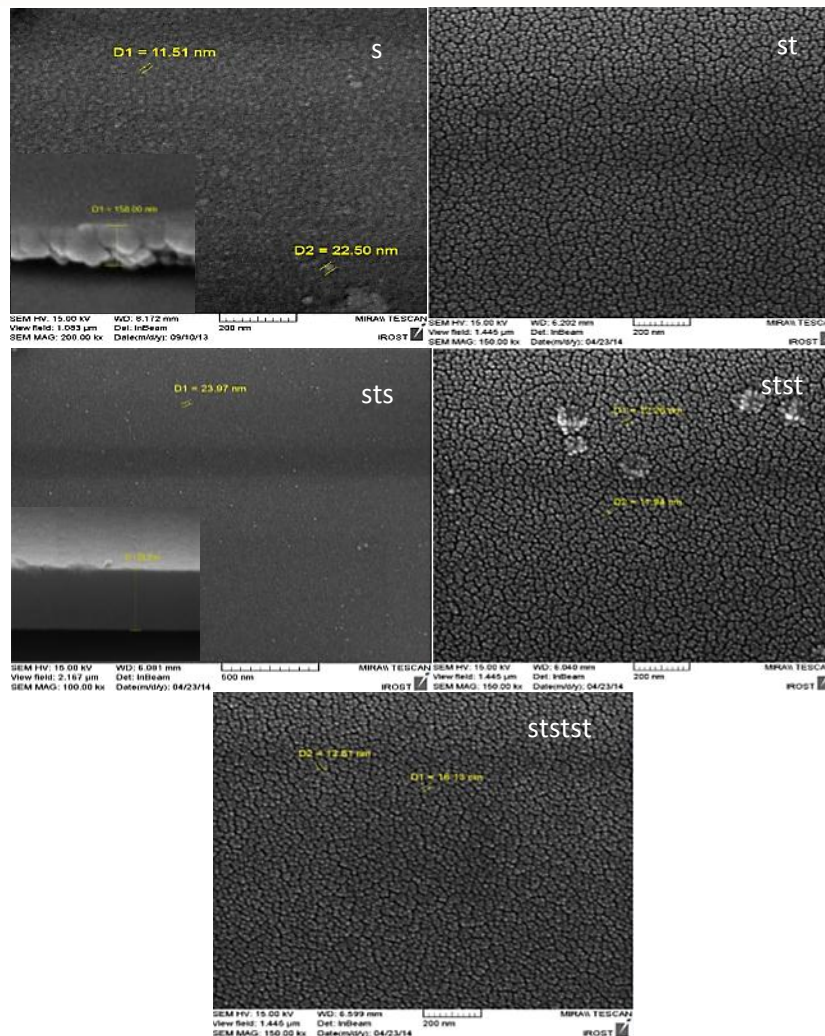
شکل ۳: طیف نگاری عبور پوشش‌ها در محدوده ۳۰۰-۹۰۰ نانومتر

جدول ۳: بیشینه عبور نور پوشش‌های چندلایه

نمونه	% ماکزیم عبور	موقعیت ماکزیم عبور (cm^{-1})
s	۹۹	۵۵۰-۴۵۰
st	۸۹/۷۵	۶۳۰-۵۵۰
sts	۹۸/۷۵	۶۵۰-۵۵۰
stst	۸۹/۷۵	۶۱۰-۵۲۰
ststst	۸۹/۵	۶۱۰-۵۲۰

بررسی میکروسکوپی پوشش‌ها

پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی FE-SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپی در شکل ۴ مشاهده می‌گردد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح پوشش سیلیکا و سه لایه سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا دارای ذرات ریز و متراکمی هستند. سطوح بقیه پوشش‌ها که لایه بیرونی تیتانیا می‌باشد، آگلومره شده می‌باشند. سطوح بیرونی تیتانیا دارای ذرات ریز می‌باشند که در اثر سطح زیاد آگلومره شده‌اند. آگلومره شدن بر روی عبور نور تاثیر گذاشته و از میزان آن می‌کاهد. اندازه ذرات در این پوشش‌ها تقریباً بین ۱۵ تا ۳۰ نانومتر می‌باشد. مابین ذرات نیز نانومتری می‌باشند. گپ‌های مابین ذرات در نتیجه عملیات حرارتی و تبخیر حلال می‌باشند. در اثر تبخیر ذرات ریزتر مابین گپ ذرات بزرگتر قبلی قرار گرفته و مرز دانه‌های ناواضح به وجود می‌آورند. در کل با افزایش لایه‌ها پوشش دانه ریز تر می‌گردند. ضخامت تک لایه سیلیکا تقریباً ۱۵۰ نانومتر و پوشش سه لایه تقریباً ۹۰۰ نانومتر می‌باشد. در سه لایه پوشش یکنواخت و متراکمی در این حالت تشکیل شده است. پوشش متراکم تر و با ضخامت مناسب منجر به پایداری بیشتر پوشش در طول زمان خواهد شد.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی پوشش‌ها

نتیجه گیری:

در این کار، پوشش‌های تک لایه سیلیکا و چندلایه سیلیکا و تیتانیا به روش سل-ژل به خوبی بر سطح شیشه ایجاد شد. بیشترین میزان عبور نور متعلق به پوشش‌های تک لایه سیلیکا و سه لایه سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا با ۹۹٪ عبور نور می‌باشند. نتایج حاکی از این می‌باشد که ترتیب قرارگرفتن، تعداد لایه‌ها و ترکیب آنها در میزان عبور نور موثر می‌باشد. پوشش‌های موثرتر در کاهش بازتاب، پیوندهای اضافی که منجر به کاهش میزان عبور نور در اثر تفرق نور می‌شوند را ندارند و به جای آن‌ها فازهای موثر سیلیکای بیشتری دارند. همه این موارد بر روی ضریب شکست کل پوشش و در نتیجه میزان بازتاب نور تاثیر می‌گذارد.

مراجع:

1. Deubener, J., Hensch, G., Moiseev, A., Bornhöf, H. (2009). "Glasses for solar energy conversion systems". *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1203–1210.
2. Hensch, G., M^os, A. J. Deubener, H^oland, M. (2010). "Thermal resistance of nanoporous antireflective coatings on silica glass for solar tower receivers". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 2191–2196.
3. Fangting, C., Lianghong, Y., Haibing L. v., Bo, J., (2011). "Novel pathways for the preparation of silica antireflective films: Improvement in mechanical property", *Materials Letters*, 65, 1095–1097.
4. Soutar, A., Fokkink, B., Xianting, Z., Nee, T. S., Wu, L., (2001). "Sol-gel Anti-reflective Coatings". *SIMTech Technical Report*.
5. Kesmez, Ö., Burunkaya, E., Kiraz, N., Çamurlu, H. E. , Asiltürk, M., Arpac, E. (2011). "Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3130–3135.
6. Kesmez, O., Kiraz, N., Burunkaya, E., Erdem, H., Camurlu, Asiltürk, M., Arpac, E. (2010). "Effect of amine catalysts on preparation of nanometric SiO₂ particles and antireflective films via sol-gel method". *J Sol-Gel Sci Technol*, 56, 167–176.
7. Per, N., Arne, R., Bjoërn, K., (1999) "Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications", *Thin Solid Films*, 351, 170-175.
8. Bautista, M. C., Morales, A. (2003). "Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80, 217–225
9. Ghosh, S. S., Das, S., Sil, A., & Biswas, P. K. (2012). "Characterization of individual layers of an optical design based multilayered antireflection coating developed by sol-gel method", *J Sol-Gel Sci Technol*.
10. Chen, D., (2001) "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68.
11. Richards, B. (2002). "Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells", *Centre for Photovoltaic Engineering and the School of Electrical Engineering University of New South Wales Sydney 2052*.
12. Brinker, C. J., Anderson, M.T., Ganguli, R., (1996). "Fundamentals of sol-gel film deposition". *Sand 96-2647 C*.
13. Purcar, V., Stamatini, I., Cinteza, O., Petcu, C., Raditoiu, V., Ghiurea, M., Miclaus, T., & Andronie, A. (2012). "Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process". *Surface & Coatings Technology*, 206, 4449–4454.
14. Babayan, S. E., Jeong, J. Y., Sch^utz, A., Tu, V. J., Moravej, M., Selwyn, G. S., & Hicks, R. F. (2001). "Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet". *Plasma Sources Sci. Technol*, 10, 573–57.
15. Verma, A., Samanta, S.B., Bakhshi, A.K., & Agnihotry, S.A. (2005). "Effect of stabilizer on structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived spin coated TiO₂ films". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88, 47–64.
16. Golobostanfard, M.R., & Abdizadeh, H. (2013) "Effects of acid catalyst type on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO₂ thin film". *Physica B*, 413, 40–46.
17. Pirson, A., Mohsine, A., Marchot, R., Michaux, B., Vancantfort, O., & Pirard, R. J. (1995). "Synthesis of SiO₂-TiO₂ Xerogels by Sol-Gel Process". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 4, 179-185.
18. Jiao, J., Xu, Q., & Li, L. (2007). "Porous TiO₂/SiO₂ composite prepared using PEG as template direction reagent with assistance of supercritical CO₂". *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 596–603.