

بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر خواص ساختاری و اپتیکی پوشش نابازتابنده پهن باند $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ایجاد شده به روش کندوپاش پلاسما

حسین سلمانیان نژاد^۱، حسن سلمانیان نژاد^۱، رضا زارعی مقدم^۲، محمدرضا خانی^۳، و بابک شکری^۱

^۱ پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهیدبهشتی، تهران، ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اراک، اراک

^۳ گروه فیزیک، دانشگاه شهیدبهشتی، تهران، ایران

پست الکترونیکی: r-zareimoghadam@araku.ac.ir

چکیده

در این مقاله، تأثیر عملیات حرارتی بر خواص ساختاری و اپتیکی پوشش‌های نابازتابنده SiO_2 و TiO_2 مطالعه و بررسی شد. لایه‌های نازک به روش کندوپاش بر روی زیرلایه سیلیکونی لایه نشانی شده و سپس به مدت ۱ ساعت در دماهای مختلف بازپخت صورت گرفت. با بررسی خواص اپتیکی این نمونه‌ها مشاهده شد که بعد از بازپخت، بازتاب از سطح در بازه طول موج ۴۵۰-۷۵۰ نانومتر از ۲/۷ به ۰/۲۳ درصد کاهش یافت. ضریب شکست نیز بعد از بازپخت نمونه‌ها کاهش پیدا کرد. همچنین با بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها فاز آناز برای قبل از انجام عملیات حرارتی و مخلوط آناز و روتایل و همچنین افزایش شدت پیک‌ها بعد از بازپخت نمونه‌ها مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های پادبازتاب، کندوپاش، عملیات حرارتی

۱. مقدمه

جهت به این شیشه‌ها Low-iron یا شیشه کم آهن نیز گفته می‌شود. این شیشه با ضریب شکست ۱/۳۹ دارای انعکاس ۹ درصد در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی است، بنابراین نور فرودی و در نتیجه راندمان کلی پنل PV را کاهش می‌دهد [۳] و [۴]. این مشکل را می‌توان با استفاده از پوشش‌های ضد انعکاس^۳، که بر اساس پدیده تداخل مخرب زمانی که نور از لایه‌های نازک متشکل از لایه‌های متعدد با ضریب شکست متفاوت عبور می‌کند، حل کرد [۵]. علاوه بر این، پوشش‌های پادبازتاب راندمان کوانتومی در پنل‌های PV را بهبود می‌بخشد و ظرفیت تولید برق را افزایش می‌دهد [۶ و ۷].

در دهه‌های اخیر، استفاده از انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع انرژی پاک تجدیدپذیر زیادی را به خود جلب کرده است. در حال حاضر پیشرفته‌ترین فناوری‌ها برای تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته پنل‌های خورشیدی فتوولتائیک^۱ و نیروگاه خورشیدی متمرکز^۲ هستند [۱ و ۲]. در پنل‌های PV از شیشه‌های کم آهن به عنوان پوشش و اولین مانع در برابر نور فرودی استفاده می‌شود. به طور کلی در مواد اولیه ساخت این نوع شیشه‌ها سعی می‌شود از آهن کمی استفاده شود، به همین

۱. Photovoltaic

۲. CSP

۳. پوشش‌های پادبازتاب

پوشش‌های ضد بازتاب باید ضریب شکستی نزدیک به هوا داشته باشند. در میان مواد مختلف SiO_2 با ضریب شکست $1/45$ ، Al_2O_3 با ضریب شکست $1/65$ و TiO_2 با ضریب شکست $2/3$ ، بیشترین کاربرد را در این کاربرد دارند. البته لازم به ذکر است که MgF_2 نیز دارای ضریب شکست $1/37$ است، اما کاربرد چندانی پیدا نکرده است [۸ و ۹]. پوشش‌های پادبازتاب را می‌توان به طور مستقیم یا روی سلول‌های خورشیدی سیلیکونی [۱۰] برای کاهش بازتاب و افزایش جذب یا پوشش شیشه‌ای برای افزایش عبور استفاده کرد [۱۱]. علاوه بر کاهش بازتاب، خصوصیاتی مانند عملکرد مکانیکی و مقاومت در برابر سایش و خوردگی نیز در پنل‌های PV حائز اهمیت است. پوشش‌های پادبازتاب متشکل از چندلایه $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ بیشتر برای کاربردهای PV مورد مطالعه قرار گرفته است. لایه‌های نازک TiO_2 شفافیت بالا و جذب کم در محدوده مرئی و نزدیک به مادون قرمز از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، لایه‌های نازک TiO_2 به دلیل خواص نیمه‌هادی خوب و ضریب شکست بالا به عنوان لایه‌های محافظ برای مدارهای مجتمع در مقیاس بزرگ استفاده شده است [۱۲ و ۱۳]. لایه‌های نازک SiO_2 معمولاً به عنوان لایه‌هایی با ضریب شکست کم و انتقال نوری عالی استفاده می‌شوند [۱۴].

روش‌های مختلفی برای پوشش TiO_2 و SiO_2 وجود دارد از جمله، سل ژل [۱۵ و ۱۶]، انباشت شیمیایی بخار [۱۷]، رسوب الکتروشیمیایی پالسی [۱۸] و انباشت فیزیکی بخار [۱۸۹ و ۲۰]. اگرچه اغلب از روش سل ژل برای پوشش TiO_2 و SiO_2 استفاده می‌شود، اما معمولاً لایه نازک‌هایی که به این روش تهیه می‌شوند چسبندگی بسیار ضعیفی دارند و از آنجایی که چسبندگی یک عامل ضروری برای یکنواختی پوشش است، باید روش‌های جدید و پیشرفته‌تری را مورد بررسی قرار داد [۲۱ و ۲۲]. کندوپاش مگنترون^۱ با فرکانس رادیویی (RF) و با جریان مستقیم (DC) نیز روش‌های رایج برای تهیه لایه‌های نازک $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ هستند [۲۳ و ۲۵]. این روش امکان کنترل شرایط رشد لایه‌ها و رسوب همگن و یکنواخت را فراهم می‌کند [۲۴-۲۶]. همچنین در این روش چون لایه نشانی در

محیط پلاسما انجام می‌شود باعث تمیز کردن و زیر کردن^۲ سطح زیرلایه شده و چسبندگی را افزایش می‌دهد. کندوپاش جریان مستقیم^۳، برای هدف‌های فلزی که رسانای جریان الکتریکی هستند کاربرد دارد اما در لایه‌نشانی اهداف نارسانا کاربرد ندارد و نمی‌توان لایه نازکی از اهداف نارسانا دی‌الکتریک را به روش کندوپاش ایجاد کرد؛ زیرا با بمباران هدف نارسانا توسط یون‌های مثبت، بار الکتریکی مثبت بر روی سطح تجمع پیدا می‌کند و یون‌های مثبت را دفع می‌کند که در طول زمان این امر موجب جرقه‌زدن داخل پلاسما و توقف فرآیند کندوپاش می‌شود. به منظور جلوگیری از مشکلات مطرح شده برای کندوپاش مواد دی‌الکتریک یا نیمه رسانا، منابع تغذیه RF پیشنهاد شدند. جئونگ و همکاران [۲۰] نیز یک پوشش چهارلایه TiO_2 و SiO_2 را بر بستر شیشه شبیه سازی کردند و بازتابی کمتر از ۲٪ را در محدوده نور مرئی (۴۰۰-۷۵۰ نانومتر) به دست آوردند. در پژوهشی دیگر شین دو و همکاران [۲۷] پوشش سه لایه متشکل از نانوذرات SiO_2 ، با هدف ایجاد خاصیت ضد مه ایجاد و عبور بالای ۹۸٪ را به دست آوردند. در پژوهشی تونک سرتل و همکاران [۲۸] کاهش بازتاب از ۱۵/۹۲ به ۶/۸۷٪ با افزایش دمای بازپخت، در طول موج ۴۰۰-۱۱۰۰ نانومتر را گزارش کردند.

باتاگلین و همکارانش [۲۳]، تطبیق خوبی بین داده‌های تجربی و تئوری بازتاب پوشش $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ در بازه ۳۵۰-۲۰۰ نانومتر به دست آوردند. در این مطالعه یک پوشش بر روی شیشه متشکل از ۶ لایه $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2)$ کمترین انعکاس (۰/۸٪) و بالاترین میزان عبور (۹۷/۷٪) را نشان داد. آنها به این نتیجه رسیدند که طراحی پوشش‌های پادبازتاب به شدت به همگنی و یکنواختی لایه TiO_2 برای دستیابی به بازتاب کم (>۲٪) بستگی دارد. علاوه بر این مازور و همکارانش [۱۱] پوشش‌های پادبازتاب پنج لایه متشکل از لایه‌های TiO_2 و SiO_2 ایجاد و مورد بررسی قرار دادند. طبق

۲. Etching

۳. DC

۱. MS

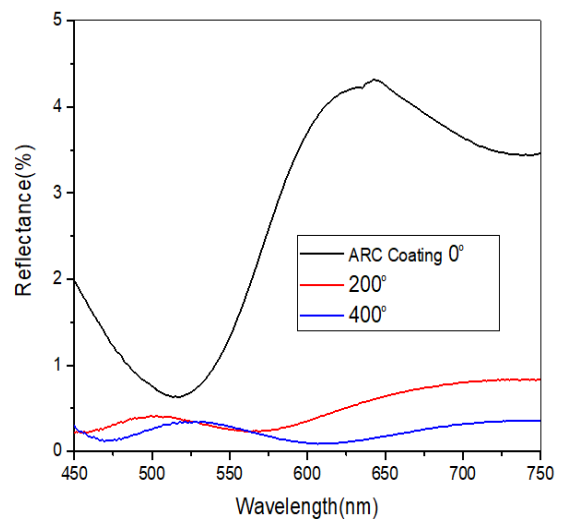
شدند. ابتدا محفظه خلاء و سپس گاز Ar به داخل محفظه تزریق شد. در طی انجام فرآیند توان RF، ۹۵ وات و فشارکاری ۰/۷ پاسکال بود. بعد از اتمام فرآیند لایه نشانی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دماهای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت و مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها از دستگاه طیف نگار عبور اپتیکی جهت مقایسه لایه نشانی در شرایط دمایی مختلف استفاده شد. همچنین آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به کار گرفته شده است و برای تعیین فاز، از نمونه‌ها آزمون رامان گرفته شد.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳.۱. خواص اپتیکی

به‌طور کلی منظور از بررسی خواص اپتیکی، تحلیل پاسخ ماده به امواج الکترو مغناطیسی در ناحیه مرئی نزدیک این ناحیه می‌باشد. در شکل ۱ نمودار بازتاب در باز طول موج ۴۵۰-۷۵۰ نانومتر نشان داده شده است. در این نمودار مشاهده می‌شود که بارسوب پوشش ضدانعکاس شش لایه SiO_2 و TiO_2 بازتاب در برخی از نواحی به کمتر از ۱٪ می‌رسد. با توجه به این نمودار بعد از بازپخت نمونه‌ها در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بازتاب از سطح در نواحی مرئی به شکل قابل توجهی کاهش یافته و به زیر ۰/۵٪ رسیده است و میانگین بازتاب در باز نور مرئی بعد از بازپخت نمونه‌ها در دمای ۲۰۰-۴۰۰ از ۲/۷ به ۰/۲۳٪ کاهش یافته است.

در شکل ۲ نمودار ضریب شکست بر حسب طول موج نیز در بازه ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر برای هر سه نمونه در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به این نمودارهای این سه نمونه، پس از بازپخت ضریب شکست کاهش می‌یابد. ضریب شکست برای نمونه قبل از بازپخت در یک طول موج خاص ۴۲۰ نانومتر، ۲/۳۸ و برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۲/۱ و ۱/۹۸ با استفاده از رابطه زیر به دست آمد.

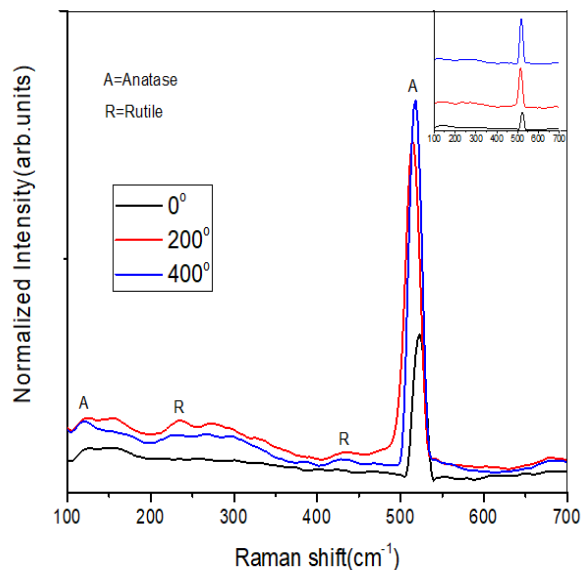


شکل ۱. نمودار بازتاب برای پوشش‌های پادبازتاب شش لایه TiO_2 و SiO_2 در دماهای مختلف.

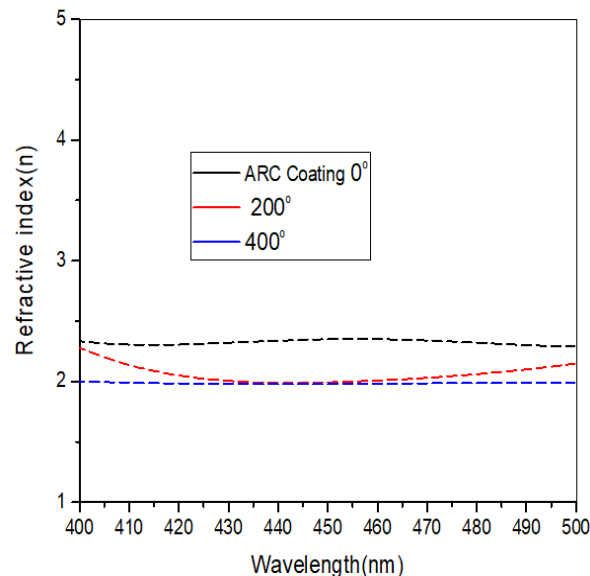
گزارش آن‌ها علاوه بر افزایش سختی و مقاومت در برابر سایش نمونه‌ها، بازتاب از سطح نیز در بازه ۴۵۰-۷۸۰ نانومتر به کمتر از ۳٪ رسید. در این پژوهش لایه‌های TiO_2 و SiO_2 پوشش‌های پادبازتاب شش لایه متشکل از لایه‌های TiO_2 و SiO_2 به دست آمد و نمونه‌ها در دماهای مختلف بازپخت و مورد بررسی قرار گرفت.

۲. فرآیند ساخت

در این پژوهش پوشش‌های پادبازتاب شش لایه (silicon wafer/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) با استفاده از مگنترون کندوپاش (ساخته شده توسط یارنیکان صالح، مدل MS)، بر روی بستر ویفرهای سیلیکونی تهیه شد. لایه‌های TiO_2 توسط فرآیند DC-MS و با استفاده از تارگت Ti به قطر ۳ اینچ، ضخامت ۳ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۹ درصد بر بستر زیرلایه رسوب داده شد. قبل از شروع فرآیند لایه نشانی محفظه دستگاه تا فشار 10^{-4} × ۶ خلاء و گاز Ar/O_2 به داخل محفظه تزریق شد. در طی انجام فرآیند جریان ثابت ۰/۵ آمپر، فشار کاری ۰/۷ پاسکال و فاصله تارگت از سطح زیرلایه ۱ سانتی‌متر و ضخامت لایه همواره توسط سنسور ضخامت سنج اندازه‌گیری و با یک واسط بر روی مانیتور قابل مشاهده بود. لایه‌های SiO_2 نیز توسط فرآیند RF-MS و با استفاده از تارگت SiO_2 به قطر ۳ اینچ و ضخامت ۳ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۹ رسوب داده



شکل ۴. نشانگر طیف میکروسکوپی رامان برای نمونه‌ها



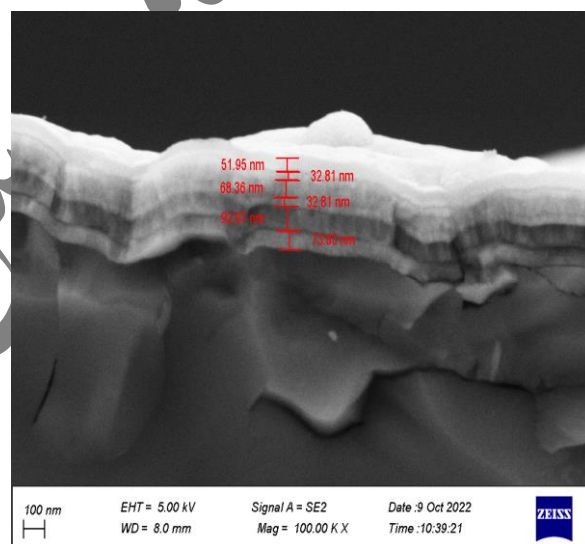
شکل ۲. نمودار ضریب شکست نمونه‌ها بر حسب طول موج.

می‌شود. تصاویر با استفاده از نرم‌افزار دیجی مایزر^۱ مورد بررسی قرار گرفت. این تصویر نشان می‌دهد که ضخامت لایه‌های TiO_2 به ترتیب $73/83$ ، $32/81$ و $32/81$ نانومتر و ضخامت لایه‌های SiO_2 $92/97$ ، $68/36$ و $51/95$ نانومتر است و به صورت یکنواخت رشد پیدا کرده است. خان و همکاران [۲۹] پوشش‌های پادبازتاب را با رسوب گذاری زاویه‌ای (SiO_2 (GLAD) تهیه و مورفولوژی‌های مختلف را به دست آوردند.

۳.۳. ویژگی ساختاری

به منظور بررسی ساختارهای بلورین فیلم‌های تهیه شده در دماهای مختلف عملیات گرمایی، از آزمون رامان استفاده شد. شکل ۴ نشانگر طیف میکروسکوپی رامان از نمونه‌ها در دماهای مختلف بازپخت است. در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دمای بازپخت، ارتعاشات بیشتری در شبکه کریستالی ایجاد می‌شود و شدت پیک‌ها افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار لایه‌های نازک TiO_2 و SiO_2 قبل از بازپخت از بس بلور خالص آنتاز تشکیل شده، اما بعد از بازپخت فاز روتایل نیز دیده می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری



شکل ۳. تصویر عرضی از پوشش شش لایه SiO_2 و TiO_2

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (1)$$

که در این رابطه R ضریب شکست و K ضریب خاموشی است. در این نمودار تأثیر عملیات حرارتی بر کاهش ضریب شکست و در نتیجه بازتاب سطح به خوبی نشان داده شده است.

۳.۲. خواص ریخت شناسی

تصویر FESEM عرضی نمونه‌ها در شکل ۳ آورده شده است. تشکیل پوشش شش لایه در این تصویر به وضوح مشاهده

رامان به معنی افزایش اندازه بلورکها است. با بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نیز، تاثیر انجام عملیات گرمایی در دماهای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بر خاصیت ضدبازتابی مشاهده شد و میانگین بازتاب بعد از بازپخت از ۲/۷ به ۰/۲۳٪ کاهش یافت. همچنین ضریب شکست نمونه‌ها با افزایش دمای عملیات گرمایی کاهش یافت که می‌تواند عاملی موثر در ساخت پوشش‌های ضدبازتاب باشد.

در این پژوهش، پوشش ضد بازتاب شش لایه متشکل از TiO_2 و SiO_2 به روش کندوپاش لایه نشانی و سپس در دماهای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت و خواص اپتیکی، ساختاری و ریخت شناسی آن‌ها بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. با استفاده از آنالیز FESEM تشکیل لایه‌ها به خوبی تایید شد. با بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، فاز آنتاز برای فیلم نشانه شده قبل از بازپخت و مخروط فازهای آنتاز و روتایل و افزایش شدت پیک‌ها بعد از بازپخت مشاهده شد. افزایش شدت پیک‌های

مراجع

1. S A M Said, and H M Walwil, *Sol. Energy* **107** (2014) 328.
2. H Jiang, L Lu, and K Sun, *Atmos. Environ.* **45** (2011) 4299.
3. J Szczyrbowski, G Bräuer, and G Teschner, *J. Non- Cryst. Solids* **218** (1997) 25.
4. F Wiesinger, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **179** (2018) 10.
5. H A Macleod, "Antireflection coatings, in: *Thin-film Optical Filters*", Chapter 3, CRC press, Taylor & Francis, Bristol, UK, (2018).
6. W J Ho, et al., *Materials* **10** (2017) 700.
7. D Huh, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **170** (2017) 33.
8. M Moayedfar, and M Khalaji Assadi, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **23**(2), (2018) 187.
9. H. A. Macleod, "Thin-Film Optical Filters", CRC Press, (2001).
10. S W Glunz, R Preu, and D Biro, "Crystalline Silicon Solar Cells: State- Of-The-Art and Future Developments", Elsevier, (2012).
11. M Mazur, et al, *Appl. Surf. Sci.* **380** (2016) 165.
12. X Chen, and A Selloni, *J. V*(2014) PP.
13. J Višniakov, et al., *Thin Solid Films* **628** (2017) 190.
14. J Musil, V Satava, and P Baroch, *Thin Solid Films* **519** (2010) 775.
15. U Grüning, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 747.
16. S. Lin, et al., *Nature* **394** (1998) 251.
17. B S Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79** (2003) 369.
18. N Fathy, R Kobayashi, and M Ichimura, *Mater. Sci. Eng. B* **107** (2004) 271.
19. Y Y Liu, et al., *J. Alloys Compd.* **479** (2009) 532.
20. S H Jeong, et al., *Vacuum* **76** (2004) 507.
21. M A Green, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **17** (2009) 183.
22. L Yao, and J He, *Prog. Mater. Sci.* **61** (2014) 94.
23. C Battaglin, et al., *Thin Solid Films* **351** (1999) 176.
24. H K Park, et al., *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 5860.
25. P Pansila, N Witit-Anun, and S Chaiyakun, *Procedia Eng* **32** (2012) 862.
26. U Helmersson, et al., *Thin Solid Films* **513** (2006) 1.
27. X. Du et al., *Micropor. Mesopor. Mat.* **15** (2017) 1.
28. T Sertel, et al., *Ceram. Int.* **45** (2019) 11.
29. S B Khan, H Wu, and Z Zhang, *Coatings* **8** (2018) 210.