



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^۲، رضا زارعی مقدم^{۳*}، محمدرضا خانی^۱، و بابک شگری^۱

^۱ پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهیدبهشتی، تهران

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

^۳ گروه فیزیک، دانشگاه شهیدبهشتی، تهران

پست الکترونیکی: b-shokri@sbu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۰۳/۳۱)

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 $450-750$ نانومتر از $2/7$ به $0/23$ درصد کاهش یافت. ضریب شکست نیز بعد از بازپخت نمونه‌ها کاهش پیدا کرد. همچنین با بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، فاز آاناتاز برای قبل از انجام عملیات حرارتی و مخلوط آاناتاز و روتایل و نیز افزایش شدت قله‌ها بعد از بازپخت نمونه‌ها مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های پادبازتاب، کندوپاش، عملیات حرارتی

۱. مقدمه

طور کلی در مواد اولیه ساخت این نوع شیشه‌ها سعی می‌شود از آهن کمی استفاده شود، به همین جهت به این شیشه‌ها شیشه کم آهن^۳ نیز گفته می‌شود. این شیشه با ضریب شکست $1/39$ انعکاس ۹ درصد در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی دارد، بنابراین نور فرودی و در نتیجه راندمان کلی درگاه PV را کاهش می‌دهد [۳ و ۴]. این مشکل را می‌توان با استفاده از پوشش‌های ضد انعکاس (پادبازتاب)، 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

در دهه‌های اخیر، استفاده از انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع انرژی پاک تجدیدپذیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در حال حاضر پیشرفته‌ترین فناوری‌ها برای تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسته درگاه‌های خورشیدی فتوولتائیک^۱ و نیروگاه خورشیدی متمرکز^۲ هستند [۱ و ۲]. در درگاه‌های PV از شیشه‌های کم آهن به عنوان پوشش و اولین مانع در برابر نور فرودی استفاده می‌شود. به

۱. Photovoltaic

۲. CSP

۳. Low-iron

پادبازتاب راندمان کوانتومی در درگاه‌های PV را بهبود می‌بخشد و ظرفیت تولید برق را افزایش می‌دهد [۶ و ۷].

پوشش‌های پادبازتاب باید ضریب شکستی نزدیک به هوا داشته باشند. در میان مواد مختلف SiO_2 با ضریب شکست ۱/۴۵، Al_2O_3 با ضریب شکست ۱/۶۵ و TiO_2 با ضریب شکست ۲/۳، بیشترین کاربرد را در این زمینه دارند. البته لازم به ذکر است که MgF_2 نیز ضریب شکست ۱/۳۷ دارد، 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 درگاه‌های PV حائز اهمیت است. پوشش‌های پادبازتاب متشکل از چندلایه $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ بیشتر برای کاربردهای PV مورد مطالعه قرار گرفته است. لایه‌های نازک TiO_2 شفافیت بالا و جذب کم در محدوده مرئی و نزدیک به فرورمز 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 تپی [۱۸] و انباشت فیزیکی بخار [۱۹ و ۲۰]. اگرچه اغلب از روش سل ژل برای پوشش TiO_2 و SiO_2 استفاده می‌شود، اما معمولاً لایه‌های نازکی 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 بسامد رادیویی (RF) و با جریان مستقیم (DC) نیز روش‌های رایج برای تهیه لایه‌های نازک $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ هستند [۲۳ و ۲۴]. 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 سونش^۲ سطح زیرلایه شده و چسبندگی را افزایش می‌دهد. کندوپاش جریان مستقیم، برای هدف‌های فلزی که رسانای جریان الکتریکی هستند کاربرد دارد. البته در لایه‌نشانی اهداف نارسا کاربرد ندارد و نمی‌توان لایه نازکی از اهداف نارسای دی‌الکتریک را به روش کندوپاش ایجاد کرد؛ زیرا با بمباران هدف نارسا توسط یون‌های مثبت، بار الکتریکی مثبت بر روی سطح تجمع پیدا می‌کند و یون‌های مثبت را دفع می‌کند. در طول زمان، این امر موجب جرقه‌زدن داخل پلاسما و توقف فرایند کندوپاش می‌شود. به منظور جلوگیری از مشکلات مطرح شده برای کندوپاش مواد دی‌الکتریک یا نیمه‌رسانا، منابع تغذیه RF پیشنهاد شدند. جنونگ و همکاران [۲۵] نیز یک پوشش چهارلایه TiO_2 و SiO_2 را بر بستر شیشه شیشه‌سازی 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٪ را با افزایش دمای بازپخت، در طول موج ۴۰۰-۱۱۰۰ نانومتر 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

۱. MS

۲. Etching

قطر ۳ اینچ و ضخامت ۳ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۹ رسوب داده شدند. ابتدا محفظه خلأ و سپس گاز Ar به داخل محفظه تزریق شد. در طی انجام فرایند توان RF، ۹۵ وات و فشارکاری ۰/۷ پاسکال بود. بعد از اتمام فرایند لایه نشانی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دماهای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت و مورد بررسی قرار گرفت.

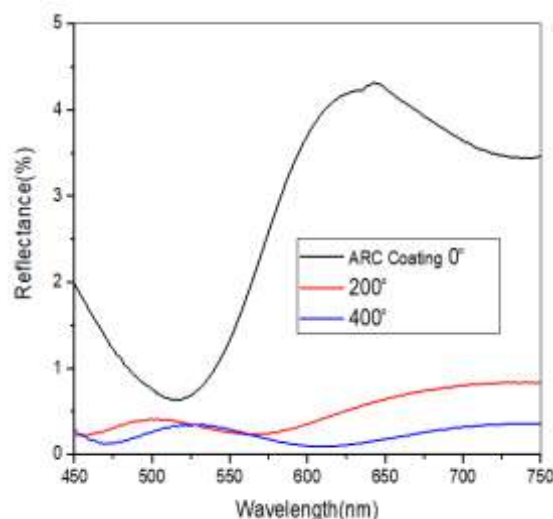
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، از دستگاه طیف‌نگار عبور اپتیکی جهت مقایسه لایه نشانی در شرایط دمایی مختلف استفاده شد. همچنین آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به کار گرفته شد و برای تعیین فاز، از نمونه‌ها آزمون رامان گرفته شد.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳.۱. خواص اپتیکی

به‌طور کلی منظور از بررسی خواص اپتیکی، تحلیل پاسخ ماده به امواج الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی نزدیکی این ناحیه است. در شکل ۱، نمودار بازتاب در بازه طول موج ۴۵۰-۷۵۰ نانومتر نشان داده شده است. در این نمودار، مشاهده می‌شود که با رسوب پوشش ضدانعکاس شش لایه TiO_2 و SiO_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 بازه نور مرئی بعد از بازپخت نمونه‌ها در دمای ۴۰۰-۲۰۰ از ۲/۷ به ۰/۲۳٪ کاهش یافته است.

در شکل ۲ نمودار ضریب شکست برحسب طول موج نیز در بازه ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر برای هر سه نمونه در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به 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:



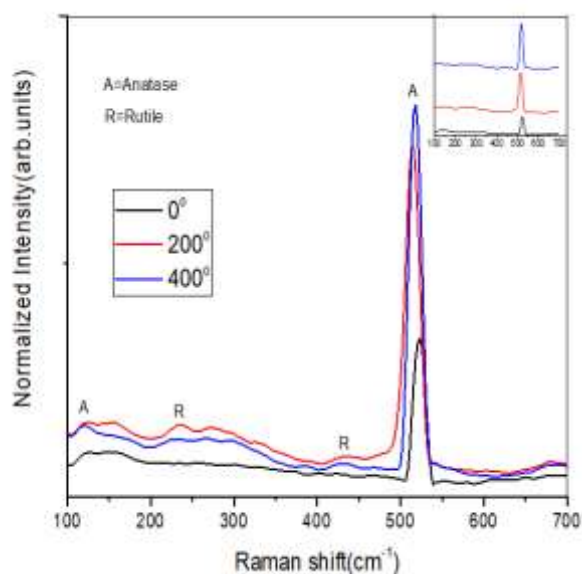
شکل ۱. نمودار بازتاب برای پوشش‌های پادبازتاب شش لایه TiO_2 و SiO_2 در دماهای مختلف.

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 و 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. فرایند ساخت

در این پژوهش، پوشش‌های پادبازتاب شش لایه ($\text{silicon wafer/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) با استفاده از مگنترون کندوپاش (ساخته شده توسط پارنیکان صالح، مدل MS)، بر روی بستر ویفرهای سیلیکونی تهیه شد. لایه‌های TiO_2 توسط فرایند DC-MS و با استفاده از هدف Ti به قطر ۳ اینچ، ضخامت ۳ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۹ درصد بر بستر زیرلایه رسوب داده شد. قبل از شروع فرایند لایه نشانی، محفظه دستگاه تا فشار 10^{-4} تا 6×10^{-4} خلأ و گاز Ar/O_2 به داخل محفظه تزریق شد. در طی انجام فرایند جریان ثابت ۵/۰ آمپر، فشار کاری ۰/۷ پاسکال و فاصله هدف از سطح زیرلایه ۱ سانتی‌متر و ضخامت لایه همواره توسط حسگر ضخامت‌سنج اندازه‌گیری و با یک واسط بر روی نمایشگر قابل مشاهده بود. لایه‌های SiO_2 نیز توسط فرایند RF-MS و با استفاده از هدف SiO_2 به

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

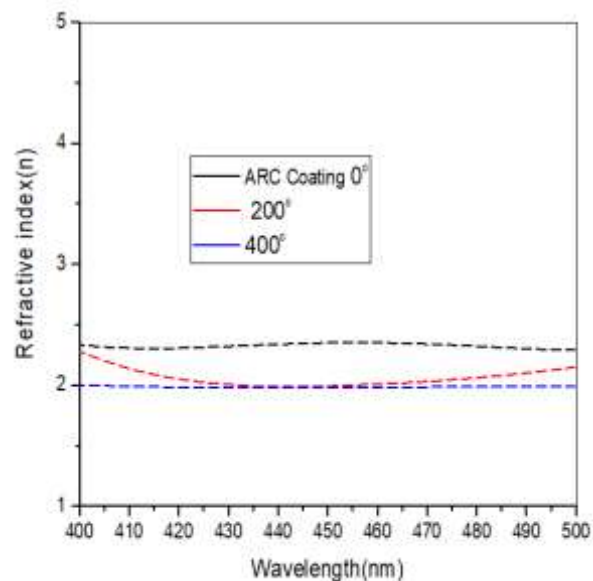


شکل ۴. نشانگر طیف میکروسکوپی رامان برای نمونه‌ها.

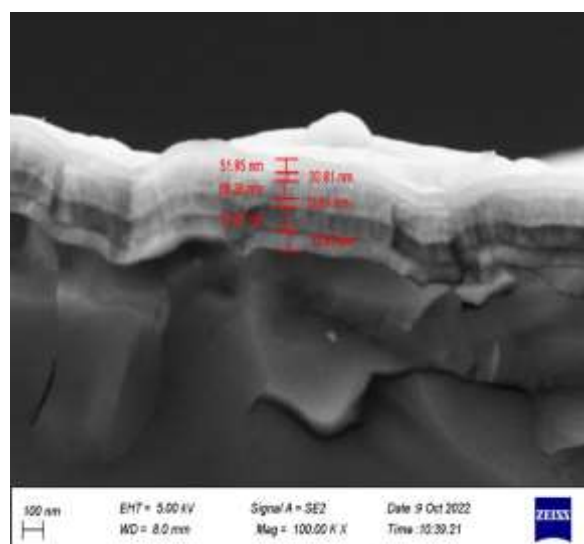
می‌شود. تصاویر با استفاده از نرم‌افزار دیجی مایزر^۱ مورد بررسی قرار گرفت. این تصویر نشان می‌دهد که ضخامت لایه‌های TiO_2 به ترتیب $۷۳/۸۳$ ، $۳۲/۸۱$ و $۳۲/۸۱$ نانومتر و ضخامت لایه‌های SiO_2 $۹۲/۹۷$ ، $۶۸/۳۶$ و $۵۱/۹۵$ نانومتر است و به صورت یکنواخت رشد پیدا کرده است. خان و همکاران [۲۹] پوشش‌های پادبازتاب را با رسوب گذاری زاویه‌ای (GLAD) SiO_2 تهیه و ریخت‌شناسی‌های 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 قله‌ها افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار، لایه‌های نازک TiO_2 و SiO_2 قبل از بازپخت از بس بلور خالص آناتاز تشکیل شده، اما بعد از بازپخت فاز روتیل^۲ نیز دیده



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



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

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

که 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 ریخت‌شناسی

۱. Digimizer

۲. Rutile

می‌شود.

از بازپخت و مخلوط فازهای آناتاز و روتایل و افزایش شدت قله‌ها بعد از بازپخت مشاهده شد. افزایش شدت قله‌های رامان به معنی افزایش اندازه بلورک‌ها است. با بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نیز، تأثیر 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 مؤثر در ساخت پوشش‌های ضدبازتاب باشد.

۴. نتیجه‌گیری

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 تحلیل FESEM تشکیل لایه‌ها به خوبی تأیید شد. با بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، فاز آناتاز برای فیلم نشانده شده قبل

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*", 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, *Chemical reviews*, **11** (2014) 9281.
13. J Vřsniakov, 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.