فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۴، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۴

مطالعه پوشش‌های ضدبازتاب تک لایه، چندلایه و کامپوزیتی سیلیکا– تیتانیا تهیه شده به روش سل–ژل

نجمه لاری[۱]، شاهرخ آهنگرانی[۱]، علی شانقی[۲]

[۱] پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، [۲] دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه ملایر

n1lari@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ مهر ۱۳۹۳

پذیرش: ۵ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

پوشش ضدبازتاب، شیشه محافظ دریافت‌کننده خورشیدی، سیلیکا، تیتانیا، چندلایه، کامپوزیت، سل–ژل.

چکیده:

یکی از روش‌های افزایشبازدهی جمع کننده‌های خورشیدی در نیروگاه‌های حرارتی ایجاد پوشش‌های ضد بازتاب بر سطح شیشه‌های محافظ دریافت کننده‌های خورشیدی می‌باشد. در پژوهش حاضر، پوشش‌های تک لایه، دو لایه، چندلایه و کامپوزیت سیلیکا و تیتانیا تهیه شده به روش سل–ژل بر سطح شیشه به‌منظور کاربرد ضدبازتابی بررسی گردید. برای بررسی پوشش‌ها از طیف‌نگاری عبور (UV-VIS)، مادون‌قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد، پوشش‌ها به روش سل–ژل به‌خوبی بر سطح شیشه تشکیل شده‌اند. هرچند پوشش‌های کامپوزیت عبور نور بالایی نداشتند، اما پوشش‌های سیلیکا، سه لایه سیلیکا–تیتانیا–سیلیکا و شش لایه تیتانیا– سیلیکا–تیتانیا–سیلیکا–تیتانیا– سیلیکا بیشینه عبوری در حد ۹۹٪ که تقریبا ۸٪ بیشتر از شیشه بدون پوشش است، از خود نشان دادند. به‌کارگیری پوشش‌ها با ضرایب شکست مناسب و قرارگیری مطلوب لایه‌ها بر سطح شیشه‌علت افزایش میزان عبور است. استفاده از این پوشش‌های ضدبازتاب اقتصادی در نیروگاه‌های خورشیدی، کمک شایانی در جهت تولید برق بیشتر خواهد کرد.

۱– مقدمه

نیروگاه‌های خورشیدی که انرژی خورشید را به برق تبدیل می‌کنند، امید است در آینده با مزایای قاطعی که در برابر نیروگاه‌های فسیلی و اتمی دارند، بتوانند مشکل برق بخصوص در دوران اتمام ذخایر نفت و گاز را حل نمایند.برای افزایش کارایی دریافت‌کننده‌های خورشیدی به شیوه‌های مختلفی عمل می‌کنند. یکی از این روش‌ها، یک پوشش شیشه‌ای بر بالای سطح فلزی دریافت کننده تعبیه می‌نمایند تا به ایجاد تأثیرگلخانه‌ای کمک نماید. هرچند استفاده از شیشه‌های محافظ دریافت‌کننده‌ها مطلوب می‌باشد، اما چون سطح شیشه دارای ۸–۱۰٪ بازتاب نوری است و از عبور کامل نور جلوگیری می‌کند، لذا بازدهی جمع کننده‌های خورشیدی را کاهش می‌دهد [۲–۱]. در این تحقیق هدف بر آن است، با افزایش بازدهی انرژی خورشیدی از طریق اصلاح سطح شیشه‌های دریافت

کننده‌های جاذب نور خورشید به‌وسیله پوشش‌دهی لایه‌های نانو ساختار گامی بزرگ در جهت خودکفایی کشور و استفاده مؤثر از انرژی پایان ناپذیر خورشید انجام داد. با اعمال این پوشش، نور کمتری بازتاب و همچنین نور در طول موج‌های بیشتری امکان جذب دارد. مواد معمول برای تهیه پوشش ضد بازتاب سیلیکا با ضریب شکست پایین ۱/۴ و تیتانیا با ضریب شکست بالا در حدود ۲/۳ می‌باشد. باید در نظر داشت، چون هزینه پوشش دهی این شیشه‌ها به روش سل-ژل پایین می‌باشد و توجیه اقتصادی دارد [۳-۶]، بدین منظور در این تحقیق از این روش استفاده شده است. محاسبات ضریب شکست و تعداد لایه‌ها نشان می‌دهد، پوشش‌های چند لایه در کاهش میزان عبور نور بهتر از پوشش‌های دو و تک لایه عمل می‌کنند [۷-۸]. همچنین باید گفت، مخلوط فیلم‌های آمورف سیلیکا-تیتانیا رنج وسیعی از ضرایب شکست را به دست می‌آورند. زیرا اختلاف زیادی بین ضرایب شکست دو جز وجود دارد. این خاصیت منجر به آماده سازی وسایل نوری بسیاری مانند پوشش‌های ضد بازتاب، موج برهای غیر فعال یا فعال و غیره می‌شود [۹].

مهادیک و همکارانش[1] پوشش ضد بازتاب تک لایه سیلیکا حاوی پلی اتیلن گلیکول و تریتون تولیدکردند. مورفولوژی سطح این پوشش صاف، عاری از ترک و همراه با نانو تخلخل گزارش شده است. مطالعات طیف نگاری مادون قرمز (FT-IR) نشان داد، تجزیه حرارتی گروه متیل در دمای زینتر، به شکل گیری نانو حفرات کمک کرده است. پوشش ضدبازتاب بهینه دارای ضریب شکست ۱/۳۹ در طول موج ۵۵۰ نانومتر برای ضخامت ۱۰۰ نانومتر است. بیشترین افزایش در عبور پوشش به میزان ۶ درصد (۹۷/۵٪) در طول موج ۵۰۰ نانومتر مشاهده شد [۱۰]. زا و همکارانش[2] پوشش‌های دولایه سیلیکا با ضریب شکست ۱/۱۴ و ۱/۴۲ برسطح شیشه با استفاده از روش پوشش‌دهی غوطه‌وری و استفاده از افزودنی P123 تولیدکردند. اندازه‌گیری نوری عبور پوشش دو لایه نشان داد، رفتار ضدبازتابی موثری در محدوده طول موج ۴۰۰-۹۰۰ نانومتر با حداکثر عبور ۹۹/۲٪ در ۵۲۰ نانومتر به دست آمده است [۱۱]. اسچولر و همکارانش[3] به روش سل-ژل فیلم‌های نازک بر کالکتورهای خورشیدی از مخلوط اکسید تیتانیم و اکسید سیلسیم تهیه کردند. چند لایه‌ای‌های TiO_2/SiO_2 با کیفیت بالا به دست آمد و چون محیط عاری از ذرات بود، نقص به علت وجود ذرات گرد وخاک در هوا ایجاد نگردید. تمام طیف‌های عبور رفتار نوسانی با بیشینه عبور ۹۱٪ از خود نشان می‌دهند [۱۲]. یی و همکارانش[4] پوشش سه لایه ضدبازتاب $SiO_2/TiO_2/SiO_2$-TiO_2 مقاوم به سایش به دست آوردند. سیلیکا با ضریب شکست ۱/۴۴ لایه بالایی، تیتانیا با ضریب شکست ۲/۲ لایه وسط و کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا با ضریب شکست ۱/۷۱ لایه زیرین در نظر گرفته شد. بیشینه عبور این پوشش تقریبا ۹۸/۴٪ می‌باشد [۱۳]. اخیرا رویکرد پوشش‌های ضدبازتاب به سمت استفاده از پوشش‌های چندلایه و کامپوزیت تیتانیا- سیلیکا است. با وجود تحقیقات انجام شده در این زمینه، عموما از یک تا سه لایه پوشش ضدبازتاب بررسی شده است [۱۳-۱۵]. در

[1] Mahadik et al.

[2] Zha et al.
[3] Schulera et al
[4] Ye et al.

تحقیق حاضر، علاوه بر بررسی پوشش‌های تک، دو و سه لایه، پوشش‌های چهار و شش لایه تیتانیا–سیلیکا نیز بررسی گردیدند. همچنین در این پژوهش پوشش‌های کامپوزیت تیتانیا–سیلیکا به منظور مقایسه با پوشش‌های چندلایه تهیه شدند. در مجموع بررسی جامعی بر این پوشش‌ها در این مقاله ارائه شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

تترااتیل ارتو استواستات (TEOS, Merck Chemicals (800658), purity> 98%)، تترابوتیل ارتوتیتانات (TBOT, Merck Chemicals (821084), purity 98%)، اتانول خالص (EtOH, Merck Chemicals (107017), absolute grade))، آب مقطر، اتیل استواستات (Sigma-AldrichEAA, Chemicals (809622) , purity 99%)، اسید نیتریک (HNO_3, Merck Chemicals (100456), purity 65%)، تریتون (TX-100, Sigma-Aldrich Chemicals, purity 99%).

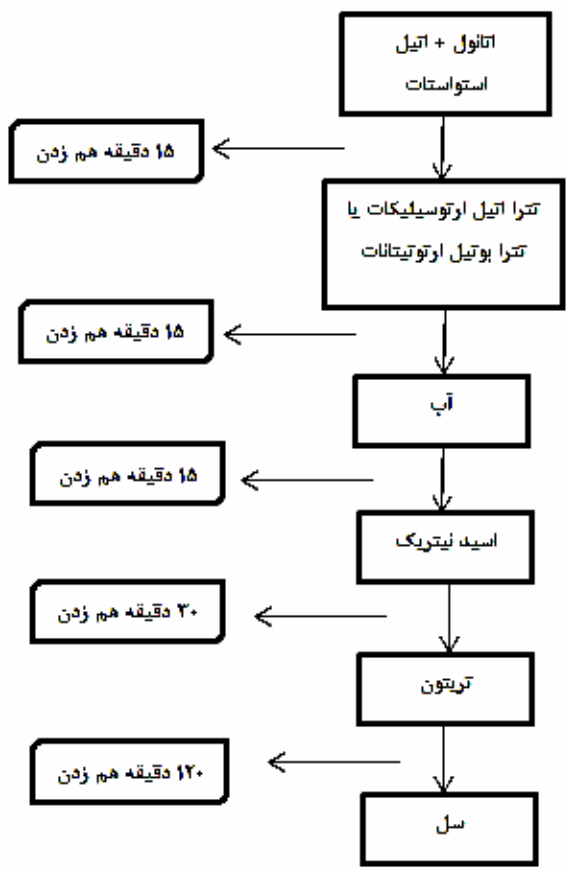
۲-۲- ساخت سل‌های سیلیکا، تیتانیا و کامپوزیت تیتانیا–سیلیکا

برای ساخت سل‌ها از تترا اتیل ارتوسیلیکات، تترا بوتیل ارتوتیتانات، آب مقطر، اتانول خالص، اسید نیتریک به عنوان کاتالیست و از اتیل استواستات به عنوان جمع کننده استفاده گردید. همچنین در محلول‌ها از تریتون به مقدار ۴۰ گرم بر لیتر به عنوان یک عامل سورفکانت غیر یونی تخلخل زا مورد استفاده قرار گرفت [۱۶]. سل‌های تیتانیا و سیلیکا با نسبت‌های مولیزیر آماده گردیدند:

H_2O: EtOH: TEOS: HNO_3 = 1:3.5:0.175:0.01

TBT: EtOH: H_2O: HNO_3 =1: 114: 2: 0.32

نحوه فراوری سل‌ها مطابق شکل ۱ می‌باشد. برای هم زدن محلول از دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت ۲۵۰rpm استفاده شد.



شکل ۱- نحوه آماده سازی سل‌های سیلیکا و تیتانیا

برای تهیه سل‌های کامپوزیت، سل‌های تیتانیا و سیلیکا همانند قبل تهیه و برحسب درصد حجمی مطابق جدول ۱ آماده گردیدند. پس از آماده سازی سل‌ها، به مدت یک ساعت با سرعت ۲۵۰rpm به وسیله دستگاه همزن مغناطیسی همزده شدند. سپس تمامی سل‌ها به مدت ۲۴ ساعت به منظور پیر سازی در محیط نگه داشته شدند.

جدول ۱- شرایط سل‌ها و پوشش‌های کامپوزیت تیتانیا- سیلیکا

نمونه	سل‌های کامپوزیت
S۹۰T-۱۰	۹۰٪ سل سیلیکا-۱۰٪ سل تیتانیا
S۷۰T-۳۰	۷۰٪ سل سیلیکا- ۳۰٪ سل تیتانیا
S۵۰T-۵۰	۵۰٪ سل سیلیکا- ۵۰٪ سل تیتانیا
S۳۰T-۷۰	۳۰٪ سل سیلیکا- ۷۰٪ سل تیتانیا
S۱۰T-۹۰	۱۰٪ سل سیلیکا- ۹۰٪ سل تیتانیا

۲-۳- پوشش‌دهی وعملیات حرارتی

پس از پیرسازی، عملیات پوشش‌دهی غوطه‌وری توسط دستگاه Dip Coater محصول شرکت ایرمان تک سپاهان انجام شد. لام‌های آزمایشگاهی ابتدا توسط آب مقطر و سپس اتانول شسته و خشک شدند. به منظور پوشش‌دهی، سرعت رفت و برگشت ۲۵ میلی‌متر بر دقیقه و زمان غوطه‌وری ۳۰ ثانیه در نظر گرفته شد. نحوه قرارگیری لایه‌ها در پوشش‌های چندلایه در جدول ۲ و پوشش‌های کامپوزیت در جدول۱ مشاهده می‌شود. در عناوین پوشش‌ها، S نماد سیلیکا و T نماد تیتانیا می‌باشد.

جدول ۲- پوشش‌های تک وچندلایه تیتانیا- سیلیکا

نمونه	ساختار
S	سیلیکا
ST	سیلیکا- تیتانیا
STS	سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا
STST	سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا
STSTST	سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا
T	تیتانیا
TS	تیتانیا-سیلیکا
TST	تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا
TSTS	تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا
TSTSTS	تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا-سیلیکا

پس از پوشش دادن، نمونه‌ها مدتی در هوای محیط قرار گرفته تا خشک و بعد به کوره قابل برنامه‌ریزی (ML1250) ساخت ایران منتقل شدند. توسط این کوره عملیات حرارتی در دماهای ۱۲۰، ۲۷۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت انجام گردید.

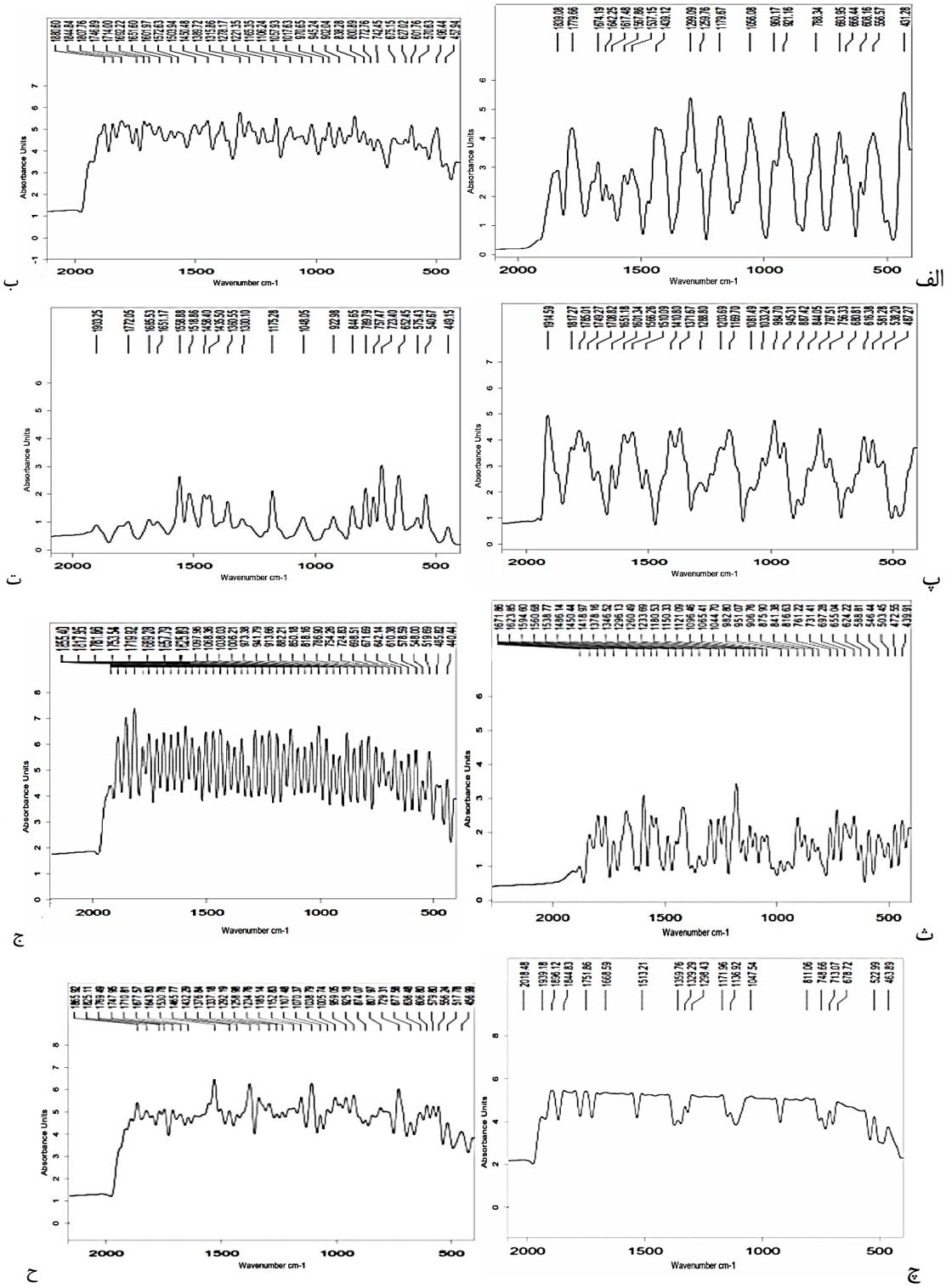
۲-۴- بررسی پوشش‌ها

به منظور بررسی رفتار نوری پوشش‌ها از دستگاه طیف‌سنجی UV-VIS (Jasco V-570) استفاده گردید. دستگاه اسپکتروفتومتر یا طیف سنجی در واقع برهم کنش نور با ماده را مورد بررسی قرار می‌دهد. عموماً منابع نوری قابل استفاده در این دستگاه یک لامپ هالوژن تنگستن، برای نور مرئی و یک لامپ دوتریم برای نور UV می‌باشد[۱۷]. میزان عبور توسط این دستگاه در محدوده طول موج ۳۰۰-۹۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. به منظور بررسی گروه‌های عاملی به وجود آمده بر سطح پوشش از دستگاه طیف نگاری مادون قرمز FT-IR (Jasco V-550) استفاده شد. طیف‌نگاری جذب در محدوده $۲۲۰۰-۴۰۰cm^{-1}$ انجام شد. همچنین به منظور بررسی مورفولوژی، اندازه ذرات و ضخامت از میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM (MIRA II LMU) بهره گرفته شد.

۳- نتایج وبحث

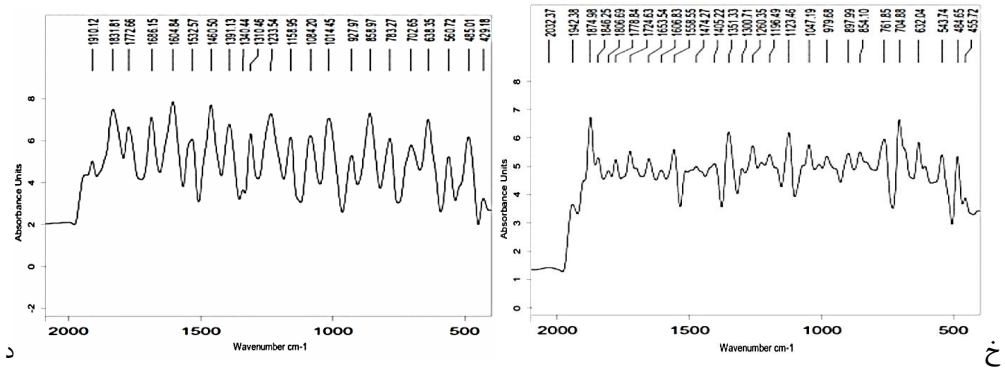
۳-۱- طیف نگاری مادون قرمز پوشش‌ها

طیف نگاری مادون قرمز پوشش‌های تک و چند لایه در شکل ۲ ملاحظه می‌شود. اگر سیلیکا و تیتانیا با هم در پوشش حضور داشته باشند، به طور خلاصه پیک‌های جدول ۳ وجود دارند [۱۸-۳۰].



شکل ۲- طیف نگاری مادون قرمز پوشش‌های

الف) S، **ب)** ST، **پ)** STS، **ت)** STST، **ث)** STSTST، **ج)** T، **چ)** TS، **ح)** TST، **خ)** TSTS، **د)** TSTSTS



ادامه شکل ۲

جدول ۳- گروه‌های عاملی موجود در اثر حضور همزمان سیلیکا و تیتانیا

عدد موجی (cm^{-1})	گروه‌های عاملی
۳۶۶۰ (۱۸-۱۹)	SiO-H
۳۶۰۰-۳۱۰۰ (۱۸)	O-H (alcohol)
۳۰۰۰-۲۸۰۰ (۱۸)	C-H
۱۶۵۰-۱۶۴۰ (۲۰-۲۱)	Adsorbed water
۱۴۵۰ (۱۹ و۲۲)	$(CH_3)_2C$
۱۳۸۰ (۲۲)	8C-H
۱۳۶۰-۱۲۶۰ (۲۲)	C-O-C
۱۲۵۰-۱۰۰۰ (۲۳-۲۵)	Si-O-Si asymmetric
۹۶۰-۹۲۰ (۲۶-۲۸)	Si-O-Ti
۸۰۰ (۲۳)	Si-O-Si symmetric
۹۰۰-۵۰۰ (۲۹-۳۰)	Ti-O-Ti
۴۶۰ (۲۳)	Si-O-Si

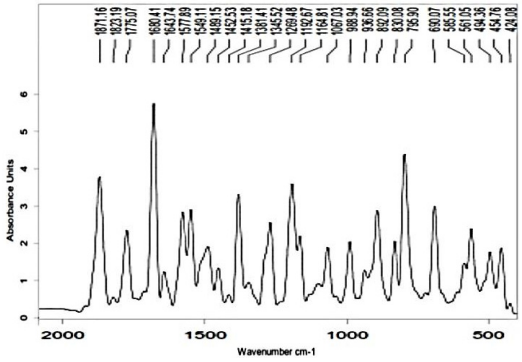
با توجه به پیک‌های یاد شده در جدول ۳ می‌توان گفت، در پوشش S، پیک‌های سیلیکا $1056cm^{-1}$، ۱۱۷۹ و ۱۲۵۹ بین [۲۳-۲۵] $1000cm^{-1}$ تا ۱۲۵۰ حضور دارند. حضور عامل‌های سیلیکا نشان دهنده تشکیل پیوند سیلیکا در پوشش در اثر فرایند کندانسیونمی‌باشد. پیک قوی در $1299cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات C-O-C می‌باشد. در پوشش ST، پیک‌های سیلیکا بین $1000-1250cm^{-1}$ موجود است. برخی از پیک‌های موجود در [۲۹-۳۰] $500-900cm^{-1}$ مربوط به تیتانیا می‌باشد. پیک [۲۶-۲۸] $945\ cm^{-1}$ مربوط به تداخل ضعیف Si-O-Ti می‌باشد. پیک نسبتاً قوی این نمودار در [۲۲] $1378\ cm^{-1}$مربوط به پیوند C-O-C می‌باشد. در پوشش STS، پیوند سیلیکا در $1033\ cm^{-1}$ از شدت بالایی برخوردار می‌باشد. پیک‌های سیلیکایی قوی دیگری نیز چون [۲۳] $1169cm^{-1}$ و ۷۹۷ وجود دارند. پیک قوی [۲۹-۳۰] $616\ cm^{-1}$ مربوط به تیتانیا می‌باشد. در این پوشش Ti-O-Si در [۲۶-۲۸] $945\ cm^{-1}$رخ داده که نسبتاً پیک ضعیفی است. در پوشش STST، پیک Ti-O-Si در [۲۶-۲۸] $922cm^{-1}$ از شدت بیشتری نسبت به پیوند سیلیکا برخوردار می‌باشد. پیک قوی در [۲۹-۳۰] $789cm^{-1}$ و ۷۵۷ مربوط به تیتانیا می‌باشد. پیک‌های نمودارهای S و STS تقریباً مشابه می‌باشند. با این تفاوت که در STS به علت افزایش ضخامت به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر سوق پیدا کرده است. پیک‌ها در نمودارهای ST و STS از شدت بیشتری نسبت به STST و STSTST برخوردار می‌باشند. لذا نشان دهنده تشکیل

بیشتر پیوندها در حالت دو و سه لایه می‌باشد. در پوشش STSTST شدت پیک‌ها نسبت به پوشش STST کم می‌باشد و پیک‌های بیشتری روی سطح قرار دارند. قوی‌ترین پیک مربوط به سیلیکا می‌باشد. شدت پیک Ti-O-Si کمتر از تیتانیا می‌باشد.

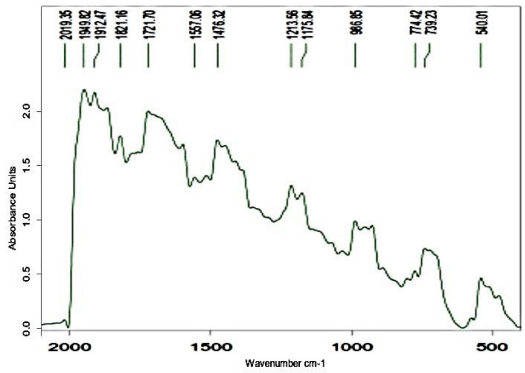
در پوشش T، پیک‌های تیتانیا بین [۲۹–۳۰] cm^{-1} ۵۰۰ تا ۹۰۰ مشاهده می‌شوند. بسیاری از پیک‌های دیگر نیز حضور دارند که نشان از آشفتگی پیوندهای سطح و در نتیجه منجر به پراکندگی نور می‌شوند. اما با لایه نشانی‌های دیگر بر سطح آن، از شدت این پیک‌های مضر کاسته می‌شود. در پوشش TS، پیک تیتانیا و سیلیکا تقریباً از شدت برابری برخوردار می‌باشند و شدت Ti-O-Si ضعیف می‌باشد. در پوشش TST، پیک Ti-O-Si وجود ندارد، پیک‌های سیلیکا در [۲۳–۲۵] $۱۰۴۷cm^{-1}$، ۱۱۳۶ و ۱۱۷۱و پیک‌های تیتانیا در [۲۹–۳۰] $۵۲۲cm^{-1}$، ۶۷۶، ۷۱۳ و ۷۴۶ موجود می‌باشند. تقریباً شدت پیک‌های سیلیکا و تیتانیا برابر است. در پوشش TSTS، شدت پیک Ti-O-Si در [۲۶–۲۸] $۹۲۷cm^{-1}$ ضعیف می‌باشد. پیک‌های تیتانیا و سیلیکا از شدت بیشتری برخوردارند و تقریباً برابرند. شدت پیک‌ها در نمودار TSTS بیشتر از TSTSTS می‌باشد و در طول موج‌های کمتری اتفاق می‌افتد. در پوشش TSTSTS پیک قوی در [۲۹–۳۰] $۷۰۴ cm^{-1}$ متعلق به تیتانیا می‌باشد. پیک Ti-O-Si وجود ندارد و پیک‌های سیلیکا به جز پیک [۲۳] $۱۱۲۳ cm^{-1}$، مابقی از شدت پایینی برخوردارند.

در کل در همه نمودارهای پوشش‌های چند لایه پیوند Si-O-Si و Ti-O-Ti مشاهده می‌شود. همچنین تقریباً در بیشتر پوشش‌های چندلایه، پیوند Ti-O-Si دیده می‌شود. اما در اکثر موارد شدت این پیک ضعیف می‌باشد. همچنین در نمودارهای S، STS و TSTSTS شدت پیک‌های اضافی دیگر کم می‌باشد.

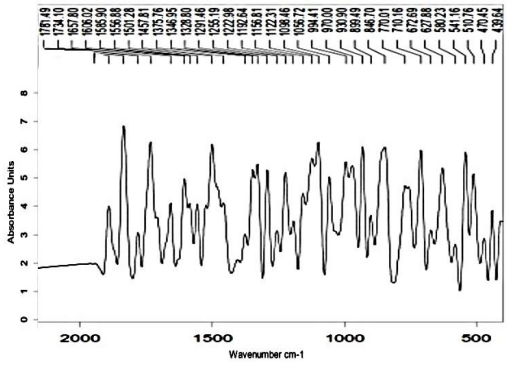
نتایج طیف نگاری پوشش‌های کامپوزیت در شکل۳ مشاهده می‌شود. با توجه به نمودارها و توضیحات ارائه شده قبلی می‌توان گفت، در کامپوزیت ۱۰T -۹۰S، سه پیک تیتانیا در [۲۹–۳۰] cm^{-1} ۵۴۰، ۷۳۹ و ۷۷۴، پیک تیتانیا–سیلیکا در [۲۶–۲۸] cm^{-1} ۹۶۸ و پیک سیلیکا در [۲۳] $۱۱۷۵cm^{-1}$ و ۱۲۱۳ مشاهده می‌شود. به ترتیب شدت پیک‌ها از تیتانیا، تیتانیا–سیلیکا و سیلیکا افزایش یافته است. در کامپوزیت ۷۰S -۳۰T، پیک قوی برای آب جذب شده در [۲۰–۲۱] cm^{-1} ۱۶۸۰ مشاهده می‌شود. پیک سیلیکا در [۲۳] $۷۹۵cm^{-1}$ نیز دارای شدت بالایی است و بیشتر از پیک‌های سیلیکا در محدوده $۱۰۰۰–۱۲۵۰cm^{-1}$ می‌باشد. پیک Ti-O-Si نیز با شدت کمی در [۲۶–۲۸] $۹۳۶cm^{-1}$ مشاهده می‌شود. در کامپوزیت ۵۰S -۵۰T، قوی‌ترین پیک در [۲۲] $۱۵۵۹cm^{-1}$ مربوط به ترکیبات آلی دیده می‌شود. شدت پیک‌های Ti-O-Si و Ti-O-Ti تقریباً زیاد و بیشتر از Si-O-Si می‌باشد. در کامپوزیت ۳۰S- ۷۰T، شدت پیک‌های Si-O-Si، Ti-O-Ti و Ti-O-Si تقریباً برابر است و در مجموع شدت پیک‌ها بیشتر از حالت قبل می‌باشد. در کامپوزیت ۱۰S- ۹۰T، شدت پیک‌ها نسبت به حالت قبل کمتر و تقریباً شدت پیک‌های سیلیکا و تیتانیا مشابه و شدت Ti-O-Siکم می‌باشد.



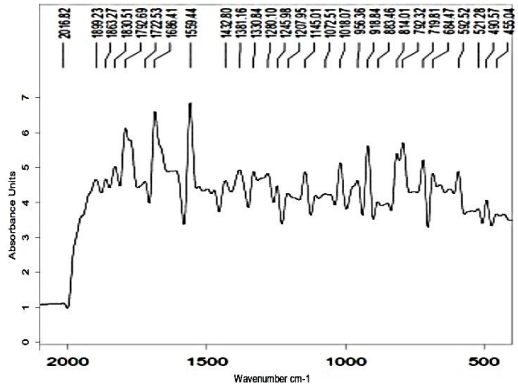
الف



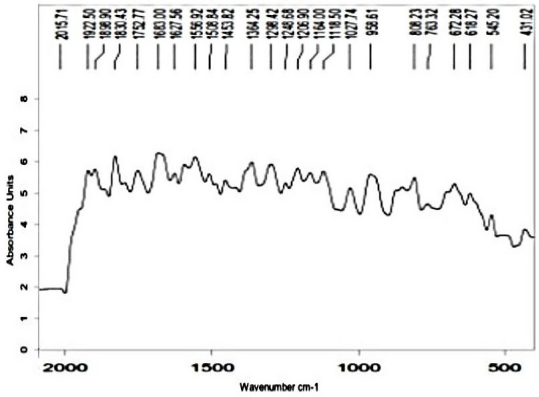
ب



پ



ت



ث

شکل ۳- طیف نگاری مادون قرمز پوشش‌های کامپوزیت

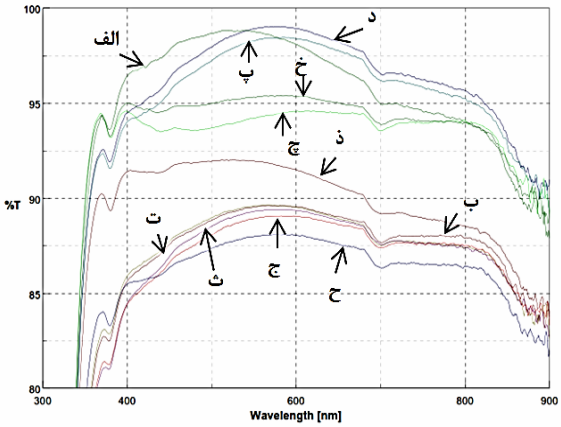
الف) ۹۰S -۱۰T، ب) ۷۰S -۳۰T، پ) ۵۰S -۵۰T،

ت) ۳۰S -۷۰T، ث) ۱۰S -۹۰T

۳-۲- طیف نگاری عبور نور پوشش‌ها

در اشکال ۴ و ۵طیف عبور نور به دست آمده از دستگاه UV-Vis در گستره ۳۰۰-۹۰۰ نانومتر برای پوشش‌های تک، چندلایه و کامپوزیت مشاهده می‌گردد. بیشینه عبور نمونه‌ها نیز در جداول ۴ و ۵ خلاصه شده است. همان طور که از شکل۴ مشاهده می‌شود، پوشش تک لایه سیلیکا بیشینه عبور به میزان ۹۹٪ در حوالی تقریباً ۵۳۰ نانومتر دارد. همه پوشش‌های چندلایه که سیلیکا لایه بیرونی و آخرین لایه بر سطح می‌باشد، بیشینه عبورشان بیشتر از شیشه بدون پوشش با ۹۱/۵٪ عبور نور می‌باشد. بیشترین میزان عبور نور در این پوشش‌ها مربوط به پوشش شش لایه TSTSTS با ۹۹/۲۵٪ می‌باشد. شاید یکی از علت‌های آن عدم حضور پیوند Ti-O-Si و یا حضور غالب تیتانیا در این پوشش می‌باشد. بعلاوه پوشش‌های TS، TSTS و TSTSTS به علت چندلایه بودن در پهنای بیشتری از طول موج‌ها میزان عبور نور بیشینه می‌باشد. نکته دیگر اینکه در این سه نوع پوشش با افزودن لایه‌ها به ترتیب

بیشینه عبور نور افزایش می‌یابد. این نشان از برتری تعداد لایه‌های بیشتر در کاهش بازتاب نور می‌باشد. پوشش sts نیز دارای بیشینه عبور نور به میزان ۹۸/۷۵٪ می‌باشد. شاید یکی از علت‌های آن غالب بودن فاز آمورف سیلیکا در پوشش می‌باشد. فاز آمورف سیلیکا به دلیل نبودن مرزدانه‌ها منجر به افزایش عبور نور می‌شوند. پوشش T دارای بیشینه عبور نور به میزان ۸۹/۵٪ می‌باشد. پوشش‌هایی که لایه آخر آن‌ها تیتانیا می‌باشد، نیز بیشینه عبورشان تقریباً همین مقدار می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد، ترتیب قرارگیری لایه‌ها، تعداد لایه‌ها و نوع ترکیب لایه‌ها در میزان نور عبوری مؤثر است. در مورد پوشش‌های کامپوزیت بیشینه عبور تمام نمونه‌ها از شیشه بدون پوشش کمتر و تقریباً حوالی ۸۸ نانومتر می‌باشند. تقریباً از لحاظ عبوری رفتاری مانند تیتانیای خالص از خود به جا می‌گذارند. بهترین نمونه‌ها مربوط به پوشش ۳۰S- ۷۰T می‌باشد. ایجاد پیوندهای نسبتاً قوی Ti-O-Si ممکن است در کاهش میزان عبور نور نقش بسزایی داشته باشند.



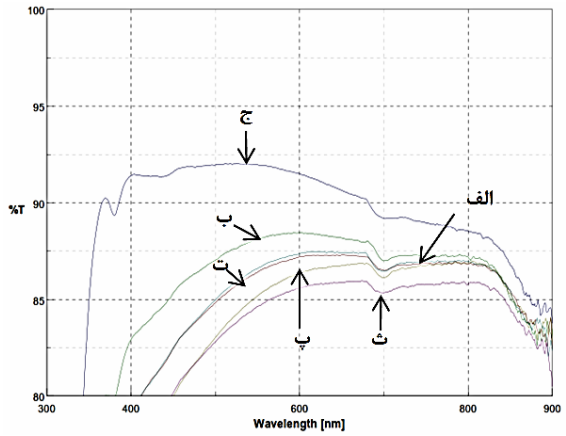
شکل ۴- طیف نگاری عبور نور پوشش‌های الف) S، ب) ST، پ) STS، ت) STST، ث) STSTST، ج) T، چ) TS، ح) TST، خ) TSTS، د) TSTSTS، ذ) شیشه بدون پوشش

جدول ۴- بیشینه عبور نور پوشش‌های تک و چندلایه تیتانیا-سیلیکا

نمونه	بیشینه عبور ٪	موقعیت بیشینه 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
T	۸۹/۵	۶۵۰-۵۵۰
TS	۹۴/۷۵	۸۰۰-۴۰۰
TST	۸۸	۶۲۰-۵۰۰
TSTS	۹۵/۲۵	۸۰۰-۴۰۰
TSTSTS	۹۹/۲۵	۶۵۰-۵۵۰

جدول ۵- بیشینه عبور نور پوشش‌های کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا

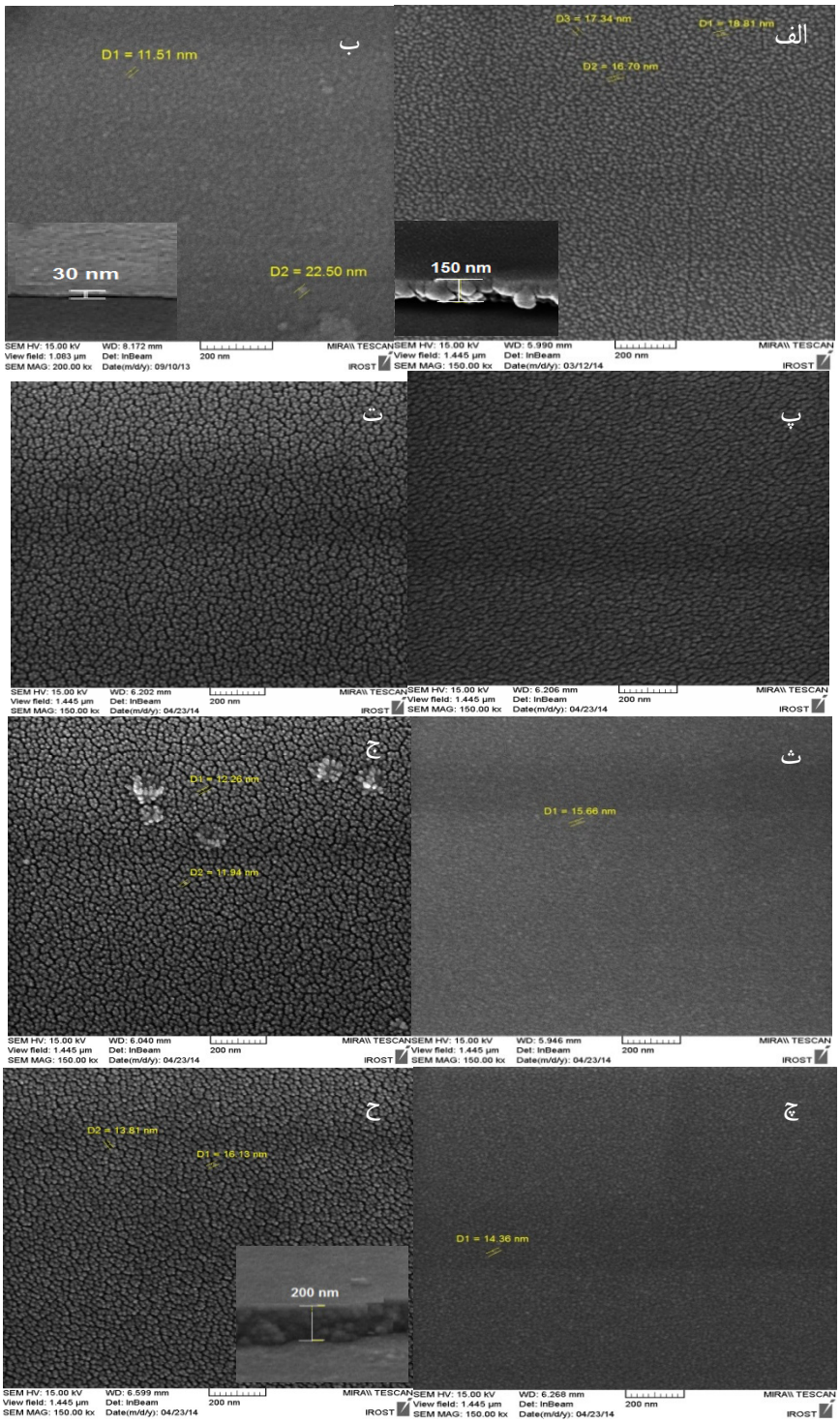
نمونه	بیشینه عبور٪	موقعیت بیشینه عبور (cm^{-1})
S۹۰T-۱۰	۸۸	۸۰۰-۶۰۰
S۷۰T-۳۰	۸۸/۵	۸۰۰-۶۰۰
S۵۰T-۵۰	۸۸/۵	۶۵۰-۵۵۰
S۳۰T-۷۰	۸۷/۵	۶۴۰-۶۰۰
S۱۰T-۹۰	۸۷	۸۰۰-۶۰۰



شکل ۵- طیف نگاری عبور نور پوشش‌های کامپوزیت الف) ۹۰S- ۱۰T، ب) ۷۰S- ۳۰T، پ) ۵۰S- ۵۰T، ت) ۳۰S- ۷۰T، ث) ۱۰S- ۹۰T، ج) شیشه بدون پوشش

۳-۳- بررسی میکروسکوپی پوشش‌ها

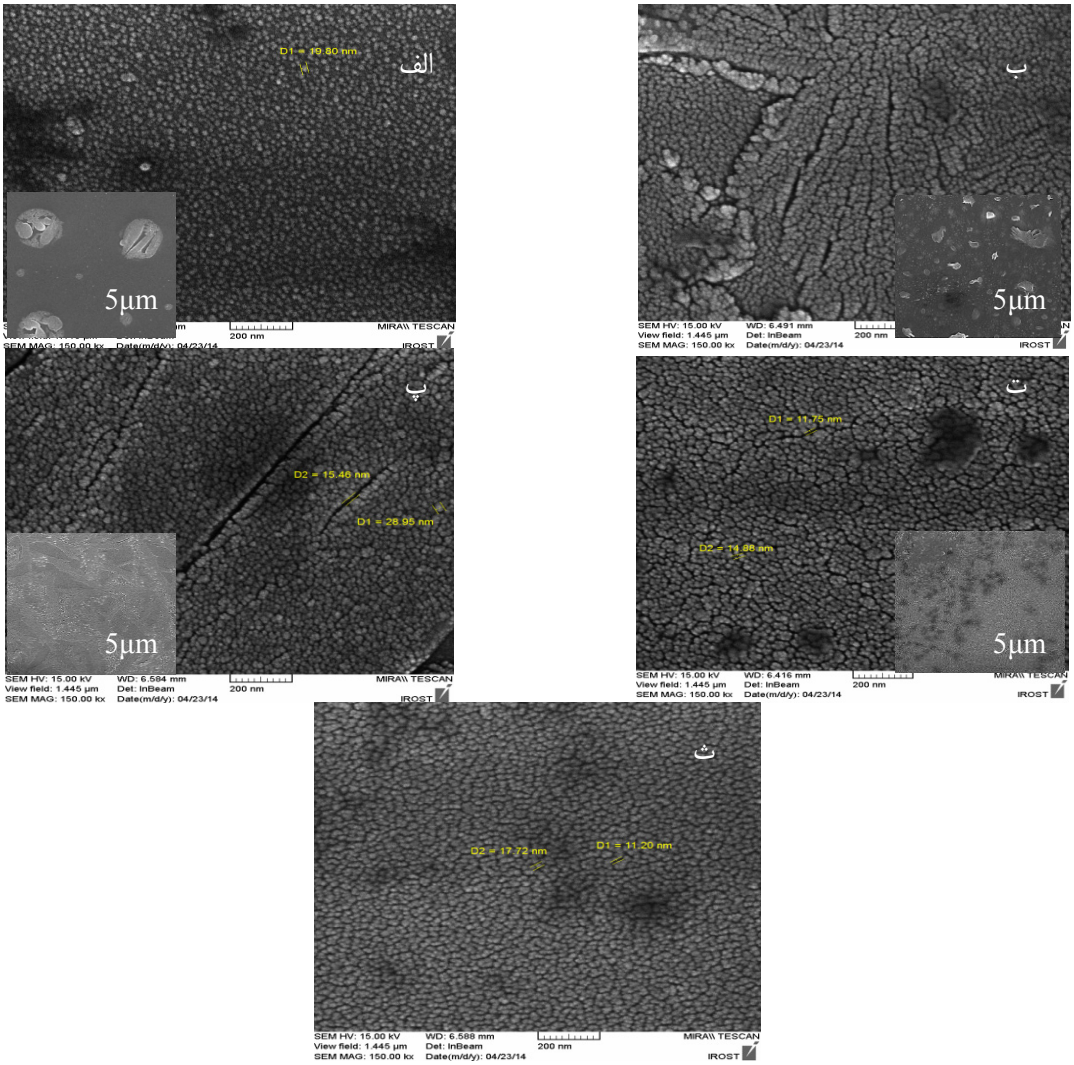
سطح پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی FE-SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپی در شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌گردد.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی پوشش‌های الف) S، **ب)** T، **پ)** ST، **ت)** TS، **ث)** STST، **ج)** TSTS، **چ)** STSTST، **ح)** TSTSTS

در شکل ۶، سطوحی که لایه بیرونی آن‌ها سیلیکا می‌باشند، با سطوح بیرونی تیتانیا متفاوت هستند. سطوح سیلیکا دارای ذرات ریز و متراکم و سطوح تیتانیا به صورت آگلومره شده مشاهده می‌شوند. ذرات تیتانیا کوچک و فعال می‌باشند، لذا آگلومره شدن اتفاق افتاده است. همین امر منجر به کاهش عبور نور در سطوح تیتانیا شده است. همه پوشش‌ها یکنواخت و بدونتر کمی باشند. پوشش بدون ترک نشان دهنده عملیات حرارتی مناسب نمونه‌ها است. در پوشش دو لایه TS، سطح دارای ذرات نسبتا بزرگی است که با لایه نشانی‌های بعدی ذرات کوچکتری در حالت چهار و شش لایه حاصل شده است. اندازه ذرات در این پوشش‌ها تقریبا بین ۱۵ تا ۳۰ نانومتر و اندازه بین ذرات در حد چند نانومتر می‌باشد. گپ‌های مابین ذرات در نتیجه عملیات حرارتی و تبخیر حلال می‌باشند. در اثر تبخیر ذرات ریزتر مابین گپ ذرات بزرگ‌تر قبلی قرار گرفته و مرزدانه‌های غیر مشخصی به وجود می‌آورند. نکته دیگر اینکه ضخامت تک لایه تیتانیا تقریباً ۳۰ نانومترو تک لایه سیلیکا تقریباً ۱۵۰ نانومتر می‌باشد، اما ضخامت چهار و شش لایه تقریباً ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. در صورتیکه بایستی بیشتر از این مقدار باشد. زیرا نانوذرات جذب شده در حفرات لایه‌های قبلی می‌نشینند و منجر به ایجاد لایه متراکم‌تر با ضخامت کمتر می‌شود. در کل با افزایش لایه‌ها، پوشش‌ها متراکم‌تر، بهم پیوسته‌تر و دانه ریزتر می‌گردند. ایجاد پوشش منسجم با نانوتخلخل‌های موجود در پوشش‌های با سطوح بیرونی سیلیکا، به افزایش میزان عبور نور کمک می‌کند.

تصاویر پوشش‌های کامپوزیت در شکل ۷ مشاهده می‌شود. تصاویر حاکی از غیر یکنواختی پوشش‌ها می‌باشند. در شکل مربوط به ۱۰T-۹۰S نواحی دایره شکلی به وجود آمدند که یا ناشی از تشکیل جزیره‌ها و یا در اثر ترکیدن پوشش می‌باشند. در حالت ۳۰T -۷۰S این نواحی کوچک‌تر و تعداد بیشتری حاصل شده است. رشد پوشش به صورت سوزنی و میله‌ای بر سطح اتفاق افتاده است. در پوشش ۵۰T-۵۰S شکل به صورت جزایر خوشه مانند مشاهده شده است. با افزایش مقدار تیتانیا و کاهش سیلیکا از غیر یکنواختی پوشش کاسته شده و پوشش‌های ۷۰T-۳۰S و ۹۰T-۱۰S یکنواخت‌تر به نظر می‌رسند. لذا مقدار تیتانیا و سیلیکا در یکنواختی سطوح مؤثر می‌باشند. در مجموع این گونه پوشش‌ها از خود عبور خوبی نشان ندادند. یکی از دلایل آن، می‌تواند غیر یکنواختی سطح و شاید آگلومره شدن سطح دانست. ممکن است، قرار گرفتن همزمان تیتانیا و سیلیکا و پیوندهایی که مابین این دو در سل رخ داده منجر به بروز این رفتار شده باشد.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی پوشش‌های کامپوزیت

الف) ۹۰S-۱۰T، ب) ۷۰S-۳۰T، پ) ۵۰S-۵۰T، ت) ۳۰S-۷۰T، ث) ۱۰S-۹۰T

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پوشش‌های تک، چندلایه و کامپوزیت سیلیکا و تیتانیا به روش سل-ژل به‌خوبی بر سطح شیشه ایجاد شد. در همه پوشش‌های چندلایه‌ای که سیلیکا لایه آخرین آن‌ها بر سطح می‌باشد، بیشینه عبورشان بیشتر از شیشه بدون پوشش با ۹۱/۵٪ عبور نور است. به خصوص پوشش‌های تک، سه و شش لایه تیتانیا-سیلیکا بیشترین میزان عبور نور ورودی را دارا بودند. بیشینه عبور در این حالات ۹۹٪ می‌باشد. نتایج حاکی از این می‌باشد، ترتیب قرارگرفتن، تعداد لایه‌ها و ترکیب آن‌ها در میزان عبور نور مؤثر هست. پوشش‌های مؤثرتر در کاهش بازتاب، پیوندهای اضافی که منجر به کاهش میزان عبور نور در اثر تفرق نور می‌شوند، ندارند و به‌جای آن‌ها فازهای مؤثر سیلیکا و

تیتانیای بیشتری دارند. همه این موارد روی ضریب شکست کل پوشش و در نتیجه میزان بازتاب نـور تـأثیر مـی‌گـذارد. پوشش‌های کامپوزیت تیتانیا–سیلیکا نتیجه مطلوبی از لحاظ عبور نور دربرنداشتند. یکی از علت‌هـای آن غیـر یکنـواختی پوشش می‌باشد که بر میزان عبور نور تاثیر می‌گذارد.

مراجع

[1] J. Deubener, G. Helsch, A. Moiseev, H. Bornhöf, "Glasses for solar energy conversion systems", Journal of the European Ceramic Society, 29, 2009, 1203–1210.

[2] G. Helsch, A. M¨os, J. Deubener, M. H¨oland," Thermal resistance of nanoporous antireflective coatings on silica glass for solar tower receivers", Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 2010, 2191–2196.

[3] G. S. Vicente, R. Bayo´ n, N. Germa´n, A. Morales, “Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers”, Solar Energy 85, 2011, 676–680.

[4] C. Xin, C. Peng, Y. Xu, J. Wu, “Effects of polysiloxane doping on transmittance and durability of sol–gel derived antireflective coatings for photovoltaic glass”, Solar Energy 86, 2012, 3345–3352.

[5] F. Chi, L. Yan, H. Lv, B. Jiang, “Novel pathways for the preparation of silica antireflective films: Improvement in mechanical property”, Materials Letters, 65, 2011, 1095–1097.

[6] J. Jaglarz, P. Karasinski, E. Skoczek, “Optical properties of silica antireflective films formed in sol-gel processes”, Phys. Status Solidi C 8, No. 9, 2011, 2645–2648.

[7] B. Richards, "Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells", Centre for Photovoltaic Engineering and the School of Electrical Engineering University of New South Wales Sydney2052, 2002, New South Wales, Australia.

[8] D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review", Solar Energy Materials & Solar Cells,68, 2001.

[9] Hodroj, O. Chaix-Pluchery, M. Audier, U. Gottlieb, J.Deschanvres "Thermal annealing of amorphous Ti-Si-O thin films", Journal of Materials Research 23, 2008, 37-55.

[10] D. B. Mahadik, R. V. Lakshmi, Harish C. Barshilia, "High performance single layer nano-porous antireflection coatings on glass by sol–gel process for solar energy applications", Solar Energy Materials & Solar Cells 140, 2015, 61–68.

[11] J. Zha, X. Lu, Z. Xin, "A rational design of double layer mesoporous polysiloxanecoatings for broadband antireflection",J Sol-Gel Sci Technol, 2015.

[12] Schulera, D. Duttab, E. Chambriera, C. Roeckera, G. Temmermanc, P. Oelhafenc, J. Scartezzini, "Sol-gel deposition and optical characterization of multilayered $SiO_2/Ti_{1-x}Si_xO_2$ coatings on solar collector glasses", Solar Energy Materials & Solar Cells,2006, 2894–2907.

[13] L. Ye, Y. Zhang, X. Zhang, T. Hu, R. Ji, B. Ding, B. Jiang, "Sol–gel preparation of $SiO_2/TiO_2/SiO_2–TiO_2$ broadband antireflective coating for solar cell cover glass", Solar Energy Materials & Solar Cells 111, 2013, 160–164.

[14] S. Liena, D. S. Wuua, W. C. Yehb, J. C. Liuc,"Tri-layer antireflection coatings ($SiO_2/SiO_2–TiO_2/TiO_2$) for silicon solar cells using a sol–gel technique", Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 2006, 2710–2719.

[15] Y. Zhang, F. Gao, L. Gao, L. Hou, Y. Jia Study of tri-layer antireflection coatings prepared by sol–gel method. J Sol-Gel Sci Technol 62, 2012, 134–139.

[16] C. J. Brinker, M. T. Anderson, R. Ganguli, “Fundamentals of sol–gel film

deposition", Sand 96-2647C, 1996.

[17] http://fa.wikipedia.org/wiki/

[18] C. Chen, D. Lin, T. Don, F. Huang, L.Cheng,"Preparation of organic–inorganic nano-composites for antireflection coatings", Journal of Non-Crystalline Solids 354,2008, 3828–3835.

[19] S. Kirtay, E. Oktay, V. Gunay, "Glass strengthening by SiO_2–TiO_2 organically modified silica coating", Thin Solid Films 515,2006,2145–215.

[20] R. K. Satvekar, M. R. Phadatare, V. A. Karande, R. N. Patil, B. M. Tiwale, S. H. Pawar Influence of Silane Content on the Optical Properties of Sol Gel Derived Spin Coated Silica Thin Films. International Journal of Basic and Applied Sciences, 1 (4),2012, 468-476.

[21] D. A. Kumar, J. M. Shyla, P. F. Xavier, "Synthesis and characterization of TiO_2/SiO_2 nano composites for solar cell applications", Appl Nanosci,2012.

[22] Y. Y. Yu, W. C. Chien, J. M. Lin, H. H. Yu, "High transparent polyimide/titania multi-layer anti-reflective hybrid films", Thin Solid Films 519,2011, 4731–4736.

[23] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, A. Sch¨ utze, V. J. Tu, M. Moravej, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, "Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet", Plasma Sources Sci. Technol 10,2001, 573–57.

[24] V. Purcar, I. Stamatin, O. Cinteza, C. Petcu, V. Raditoiu, M. Ghiurea, T. Miclaus, A. Andronie, "Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol–gel process", Surface & Coatings Technology 206, 2012, 4449-4454.

[25] C. C. Vilma, F. S. Lameiras, M. Terezinha, C. Sansviero, A. B. Simo˜es, W. L. Vasconcelos, "Preparation of CdS-containing silica–titania composites by the sol–gel process", Journal of Non-Crystalline Solids 348,2004, 190–194.

[26] X. Zhang, H. Zheng, "Synthesis of TiO_2-doped SiO_2 composite films and its applications", Bull. Mater. Sci., Vol. 31, No. 5,2008,787–790.

[27] A. Pirson, A. Mohsine, R. Marchot, B. Michaux, O. V. Cantfort, J. R. Pirard, "Synthesis of SiO_2-TiO_2 Xerogels by Sol-Gel Process, Journal of Sol-Gel Science and Technology 4,1995,179-185.

[28] J. Jiao, Q. Xu, L. Li, "Porous TiO_2/SiO_2 composite prepared using PEG as template direction reagent with assistance of supercritical CO_2", Journal of Colloid and Interface Science 316,2007, 596–603.

[29] A. Verma, S. B. Samanta, A. K. Bakhshi, S. A. Agnihotry, "Effect of stabilizer on structural, optical and electrochemical properties of sol–gel derived spin coated TiO_2 films", Solar Energy Materials & Solar Cells 88,2005, 47–64.

[30] M. R. Golobostanfard, H. Abdizadeh, "Effects of acid catalyst type on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coatedTiO_2thin film", Physica B 413,2013, 40-46.