



## 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 ذخائر نفت و گاز را حل نمایند. برای افزایش کارایی دریافت کننده های خورشیدی به شیوه های مختلفی عمل می‌کنند. یکی از این روش ها، پوشش شیشه ای بر بالای سطح فلزی رسیورها تعبیه می نمایند تا به ایجاد تاثیر گلخانه ای کمک نماید. هرچند استفاده از شیشه های محافظ رسیورها مطلوب می باشد اما چون سطح شیشه دارای ۸-۱۰٪ بازتاب نوری است و از عبور کامل نور جلوگیری می کند، لذا راندمان گیرنده های خورشیدی را کاهش می دهد [۲-۱]. در این تحقیق هدف بر آن است که با افزایش راندمان انرژی خورشیدی از طریق اصلاح سطح شیشه های رسیورهای جاذب نور خورشید به وسیله پوشش دهی لایه های نانو ساختار، گامی بزرگ در جهت خود کفایی کشور و استفاده موثر از انرژی پایان ناپذیر خورشید انجام داد. با اعمال این پوشش، نور کمتری بازتاب و همچنین نور در طول موج های 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 می باشد. همچنین باید در نظر داشت، چون هزینه پوشش دهی این شیشه ها به روش سل-ژل پایین می باشد و توجه اقتصادی دارد، بدین منظور در این تحقیق از این روش استفاده گردید [۳-۶] محاسبات ضریب شکست و تعداد لایه ها نشان می دهد، پوشش های چند لایه در کاهش میزان عبور نور بهتر از پوشش های دو و تک لایه عمل می کنند [۷-۸]. در تحقیقات محققان پوشش های دو لایه ی ضد بازتاب شیشه / تیتانیا / سیلیکا بررسی شده است. در این تحقیق امکان سنجی ایجاد پوشش های یک، دو و سه بار زوج لایه تیتانیا-سیلیکا بر سطح شیشه و تاثیر زوج لایه ها در میزان عبور نور شیشه های محافظ رسیورهای خورشیدی بررسی شده است. همچنین به منظور بررسی بیشتر پوشش تک لایه تیتانیا و پوشش سه لایه تیتانیا-سیلیکا-تیتانیا نیز تهیه گردید.

## مواد و روش تحقیق

آماده سازی پوشش ها

ساخت سل سیلیکا و تیتانیا

برای ساخت سل ها از تترا اتیل ارتوسیلیکات مرک (TEOS)، تترا ان بوتیل ارتوتیتانات (TBT)، آب مقطر، اتانول خالص، اسید نیتریک مرک به عنوان کاتالیز و از اتیل استواسات مرک (به عنوان جمع کننده) استفاده گردید. همچنین در محلول ها از تریتون به مقدار ۴۰ گرم بر لیتر به عنوان یک عامل تخلخل زا استفاده گردید [۹]. سل تیتانیا و سیلیکا با ترکیب زیر آماده سازی 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 مخلوط کردن سل به صورت دیاگرام شکل ۱ می باشد. برای هم زدن محلول از دستگاه هیترمگنت با سرعت ۲۵۰ rpm بهره گرفته شد. پس از آماده شدن، به مدت ۲۴ ساعت به منظور پیر سازی در محیط نگه داری گردیدند.

پوشش دهی پوشش ها و عملیات حرارتی

پس از پیر سازی، عملیات پوشش دهی غوطه وری آغاز شد. لام های آزمایشگاهی ابتدا توسط آب مقطر و سپس اتانول خشک گردیدند. لام های خشک شده در دستگاه غوطه وری قرار داده و عملیات پوشش دهی آغاز می شود. به دستگاه سرعت رفت و برگشت ۲۵ میلی متر بر دقیقه و زمان غوطه وری برای لایه سیلیکا دو بار غوطه وری در ۳۰ ثانیه و برای تیتانیا یک بار غوطه وری در ۳۰ ثانیه در نظر گرفته شد. نحوه پوشش دهی و نمونه ها در جدول ۱ مشاهده می شود. 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 ۲۷) 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-۵۵۰) استفاده شد. طیف نگاری جذب در محدوده ۴۰۰۱/cm - ۴۰۰۰ 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 پوشش های تک و چند لایه در شکل ۲ ملاحظه می شود. اگر سیلیکا و تیتانیا با هم در پوشش حضور داشته باشند، به طور خلاصه پیک های جدول ۲ وجود دارند [۱۶-۱۰]. با توجه به پیک های یاد شده در جدول ۲، می توان گفت:

۱- در نمودار پیک های تیتانیا بین  $500$  تا  $900$   $cm^{-1}$  مشاهده می شوند. بسیاری از پیک های دیگر نیز حضور دارند که نشان از آشفستگی پیوندهای سطح و منجر به پراکندگی نور می شود. اما با لایه نشانی های دیگر بر سطح آن از شدت این پیک های مضر کاسته می شود.

۲- در ts پیک تیتانیا و سیلیکا تقریباً از شدت برابری برخوردار می باشند و Ti-O-Si ضعیف می باشد.

۳- در tst پیک Ti-O-Si وجود ندارد، پیک های سیلیکا در  $1047$ ،  $1136$  و  $1171$  وجود دارد و پیک های تیتانیا در  $522$ ،  $676$ ،  $713$  و  $746$  موجود می باشد. تقریباً شدت پیک های سیلیکا و تیتانیا برابر است.

۴- در  $\text{Ti-O-Si}$  پیک  $\text{tststs}$  در  $927\text{cm}^{-1}$  ضعیف می باشد. پیک های تیتانیا و سیلیکا از شدت بیشتری برخوردارند و تقریباً برابرند. شدت پیک ها در نمودار  $\text{tsts}$  بیشتر از  $\text{tststs}$  می باشد و در طول موج های کمتری اتفاق می افتد.

۵- در  $\text{tststs}$  پیک قوی در  $704\text{cm}^{-1}$  متعلق به تیتانیا می باشد. پیک  $\text{Ti-O-Si}$  ندارد و پیک های سیلیکا به جز  $1123\text{cm}^{-1}$  مابقی از شدت پایینی برخوردارند. همچنین در این نمودار شدت پیک های اضافی دیگر کم می باشد.

۶- در کل در همه نمودارهای پوشش های چند لایه پیوند  $\text{Si-O-Si}$  و  $\text{Ti-O-Ti}$  مشاهده می شود. همچنین تقریباً در اکثر پوشش های چند لایه، پیوند  $\text{Ti-O-Si}$  دیده می شود. اما در اکثر موارد شدت این پیک ها ضعیف 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 نمونه ها نیز در جدول ۳ خلاصه شده است. در مورد پوشش های چند لایه با زیر لایه تیتانیا و آخرین لایه سیلیکا، همه آن ها ماکزیم عبورشان بیشتر از شیشه بدون پوشش با  $91/5\%$  عبور نور می باشد. پوشش های دو لایه  $\text{ts}$  و چهار لایه  $\text{tsts}$  به ترتیب دارای ماکزیم مقدار عبور نور  $94/75\%$  و  $95/25\%$  و بیشترین میزان عبور نور در این پوشش ها مربوط به پوشش ۶ لایه  $\text{tststs}$  با  $99/25\%$  می باشد. شاید یکی از علت های آن نبود پیوند  $\text{Ti-O-Si}$  و یا حضور غالب تیتانیا در این پوشش می باشد. همچنین در طیف این پوشش شدت پیک های اضافی کم می باشد و لذا تفرق نور در اثر کمبود این پیک ها کاهش می یابد. بعلاوه پوشش های  $\text{ts}$ ،  $\text{tsts}$  و  $\text{tststs}$  در پهنای بیشتری از طول موج ها میزان عبور نور بیشینه است. علت این واقعه چند لایه بودن پوشش ها است. نکته دیگر اینکه در این سه نوع پوشش با افزودن لایه ها به ترتیب ماکزیم عبور نور افزایش می یابد. پوشش ۶ لایه از  $4\%$  لایه و  $4\%$  لایه بیشتر می باشد. این نشان برتری تعداد لایه های بیشتر در کاهش بازتاب نور می باشد. پوشش تیتانیم تک لایه دارای بیشینه عبور نور به میزان  $89/5\%$  می باشد. هنگامی که لایه سیلیکا بر روی آن می نشیند، عبور نور افزایش پیدا کرده و به  $94/75\%$  می رسد که تقریباً  $5\%$  نسبت به تک لایه تیتانیا افزایش یافته است. اما اگر لایه تیتانیا دیگری بر این پوشش قرار گیرد و پوشش دهی به صورت سه لایه  $\text{tst}$  شود، میزان عبور نور نسبت به تک لایه تیتانیا کاهش می یابد. لذا ترتیب قرار گیری لایه ها، تعداد لایه ها و نوع ترکیب لایه ها در میزان عبور نور موثر است.

بررسی میکروسکوپی پوشش ها

سطح پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی FE-SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپی در شکل های ۵ و ۴ مشاهده می گردد. همان طور که مشاهده می شود، سطوحی که لایه بیرونی آنها سیلیکا می باشد، با سطوح بیرونی تیتانیا متفاوت می باشند. سطوح سیلیکا دارای ذرات ریز و متراکمی هستند اما سطوح تیتانیا به صورت آگلومره شده مشاهده می شوند. ذرات تیتانیا آنقدر ریز بوده اند که آگلومره شده اند. همه پوشش ها به

جز پوشش دو لایه  $\text{TiO}_2$  یکنواخت و بدون ترکمی باشند. پوشش بدون ترک نشان دهنده عملیات حرارتی مناسب پوشش ها می باشد. در پوشش دو لایه تیتانیا-سیلیکا، به صورت کامل لایه سیلیکا بر سطح ایجاد نشده است. اما با افزایش لایه ها این معضل حل شده است. اندازه ذرات در این پوشش ها همان طور که مشاهده می شود، بین ۱۵ تا ۳۰ نانومتر می باشد. مابین ذرات نیز نانومتری می باشند. گپ های مابین ذرات در نتیجه عملیات حرارتی و تبخیر حلال می باشند. در اثر تبخیر ذرات ریزتر مابین گپ ذرات بزرگتر قبلی قرار گرفته و مرز دانه های ناواضح به وجود می آورند. نکته دیگر اینکه ضخامت تک لایه تیتانیا تقریباً ۳۰ نانومتر و تک لایه سیلیکا تقریباً ۱۵۰ نانومتر می باشد اما ضخامت پوشش شش لایه تقریباً ۲۰۰ نانومتر می باشد. در صورتیکه بایستی بیشتر از این مقدار باشد. علت این واقعه نانوذرات جذب شده در حفرات لایه های قبلی می نشینند و منجر به ایجاد لایه متراکم تر با ضخامت کمتر می شود. در کل با افزایش لایه ها پوشش ها متراکم تر، بهم پیوسته تر و دانه ریز تر می گردند. ایجاد پوشش منسجم با نانوتخلخل های موجود به افزایش میزان عبور نور کمک می کند.

### نتیجه گیری

در این پژوهش پوششهای تک و چند لایه سیلیکا و تیتانیا به روش سل-ژل به خوبی بر سطح شیشه ایجاد شد. در مورد پوششهای چند لایه با زیر لایه تیتانیا که سیلیکا آخرین لایه بر سطح می باشد، همه آن ها ماکزیمم عبورشان بیشتر از شیشه بدون پوشش با ۹۱/۵٪ عبور نور می باشد. مخصوصاً پوششهای شش لایه تیتانیا-سیلیکا بیشترین میزان عبور نور ورودی را در برداشتند. ماکزیمم عبور در این حالات ۹۹٪ می باشد. نتایج حاکی از این می باشد که ترتیب قرار گرفتن، تعداد لایه ها و ترکیب آنها در میزان عبور نور موثر می باشد. همچنین چند لایه گی بر افزایش میزان عبور نور تاثیر گذاشته است. پوشش های موثرتر در کاهش بازتاب، پیوندهای اضافی که منجر به کاهش میزان عبور نور در اثر تفرق نور می شوند را ندارند و به جای آنها فازهای موثر سیلیکا و تیتانیای بیشتری دارند. همه این موارد بر روی ضریب شکست کل پوشش و در نتیجه میزان بازتاب نور تاثیر می گذارد.

### مراجع:

۱. J. Deubener, G. Hensch, A. Moiseev, H. Bornhöf, "Glasses for solar energy conversion systems", *Journal of the European Ceramic Society*, ۲۹, ۲۰۰۹, ۱۲۰۳-۱۲۱۰.
۲. G. Hensch, 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*, ۹۴, ۲۰۱۰, ۲۱۹۱-۲۱۹۶.
۳. G. S. Vicente, R. Bayo'n, N. Germa'n, A. Morales, "Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers", *Solar Energy* ۸۵, ۲۰۱۱, ۶۷۶-۶۸۰.
۴. 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* ۸۶, ۲۰۱۲, ۳۳۴۵-۳۳۵۲.
۵. F. Chi, L. Yan, H. Lv, B. Jiang, "Novel pathways for the preparation of silica antireflective films: Improvement in mechanical property", *Materials Letters*, ۶۵, ۲۰۱۱, ۱۰۹۵-۱۰۹۷.

٦. J. Jaglarz, P. Karasinski, E. Skoczek, "Optical properties of silica antireflective films formed in sol-gel processes", Phys. Status Solidi C ٨, No. ٩, ٢٠١١, ٢٦٤٥-٢٦٤٨.
٧. 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 Sydney ٢٠٥٢, ٢٠٠٢, New South Wales, Australia.
٨. D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review", Solar Energy Materials & Solar Cells, ٦٨, ٢٠٠١.
٩. C.J. Brinker, M.T. Anderson, R. Ganguli, "Fundamentals of sol-gel film deposition", Sand ٩٦-٢٦٤٧C, ١٩٩٦.
١٠. C.C. Chen, D. J. Lin, T. M. Don, F. H. Huang, L. P. Cheng, "Preparation of organic-inorganic nano-composites for antireflection coating", Journal of Non-Crystalline Solids, ٣٥٤, ٢٠٠٨, ٣٨٢٨-٣٨٣٥.
١١. S.E. Babayan, J.Y. Jeong, A. Schütze, 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 ١٠, ٢٠٠١, ٥٧٣-٥٧٧.
١٢. 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, ٢٠٦, ٢٠١٢, ٤٤٤٩-٤٤٥٤.
١٣. C.C Vilma, F. S. Lameiras, M.C. Terezinha, A.B. Sansviero, Simões, W.L. Vasconcelos, "Preparation of CdS-containing silica-titania composites by the sol-gel process Journal of Non-Crystalline Solids", ٣٤٨, ٢٠٠٤, ١٩٠-١٩٤.
١٤. D. Arun, J. Kumar, S. Merline, F. P. Xavier, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano composites for solar cell applications" Appl Nanosci, ٢٠١٢.
١٥. X. Zhang and H. Zheng, "Synthesis of TiO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub> composite films and its applications", Bull. Mater. Sci., Vol. ٣١, No. ٥, ٧٨٧-٧٩٠.
١٦. S. Kirtay, E. Oktay, V. Gunay, "Glass strengthening by SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> organically modified silica coating" Thin Solid Films ٥١٥, ٢٠٠٦, ٢١٤٥-٢١٥٢.

جدول ١: پوشش های چند لایه تولید شده مختلف

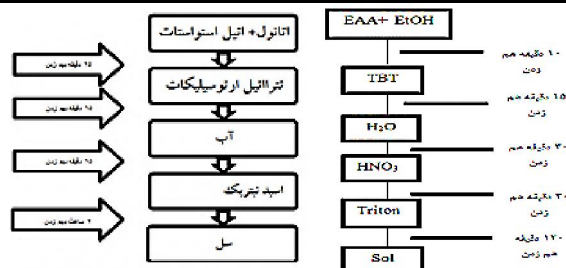
نحوه قرار گرفتن لایه ها	نامگذاری
Glass/titania	t
Glass/titania/silica	ts
Glass/titania/silica/titania	tst
Glass/titania/silica/titania/silica	tsts
Glass/titania/silica/titania/silica/titania/silica	tststs

جدول ۲: گروه های عاملی موجود در اثر حضور همزمان سیلیکا و تیتانیا

گروه های عاملی	عدد موجی ( $cm^{-1}$ )
SiO-H	۳۶۶۰
O-H (alcohol)	۳۱۰۰ to ۳۶۰۰
C-H	۲۸۰۰ to ۳۰۰۰
adsorbed water	۱۶۴۰ to ۱۶۵۰
$(CH_2)_n$ , C	۱۴۵۰
$\lambda$ C-H	۱۳۸۰
C-O-C	۱۲۶۰ to ۱۳۶۰
Si-O-Si asymmetric	۱۰۰۰ to ۱۲۵۰
Si-O-Ti	۹۲۰ to ۹۶۰
Si-OH, Si-O-	۹۵۰
$\lambda(CH_2)_n$ , C	۸۰۰ to ۸۳۰
Si-O-Si symmetric	۸۰۰
Ti-O-Ti	۵۰۰-۹۰۰
Si-O-Si	۴۶۰

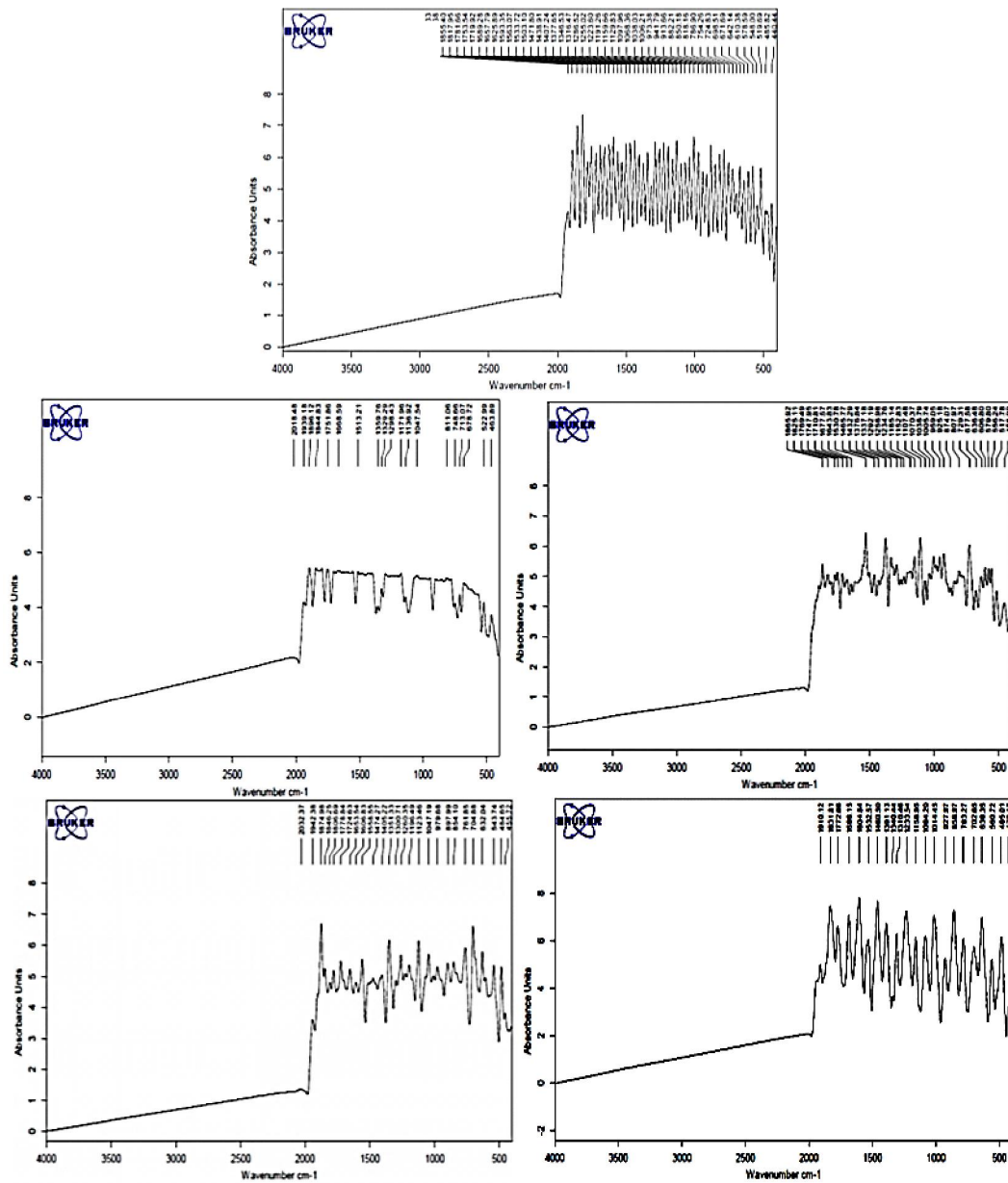
جدول ۳: بیشینه عبور نور پوشش های چندلایه

نمونه	% ماکزیم عبور	موقعیت ماکزیم عبور ( $cm^{-1}$ )
t	۸۹/۵	۶۵۰-۵۵۰
ts	۹۴/۷۵	۸۰۰-۴۰۰
tst	۸۸	۶۲۰-۵۰۰
tsts	۹۵/۲۵	۸۰۰-۴۰۰
tststs	۹۹/۲۵	۶۵۰-۵۵۰

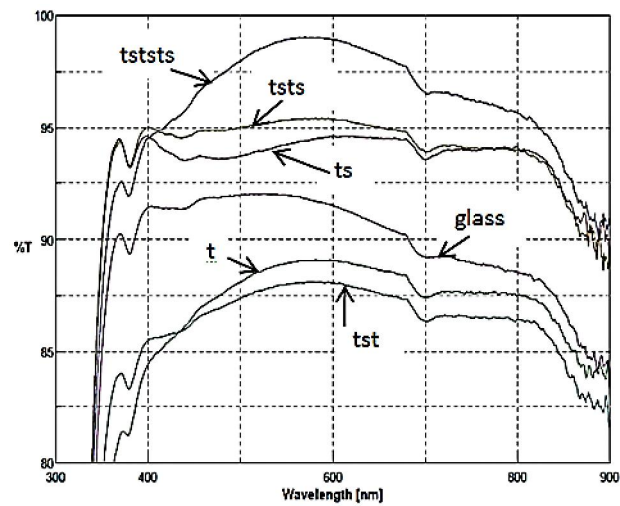


شکل ۱: نحوه آماده سازی سل سیلیکا و تیتانیا

تولید پوشش های چند لایه ....



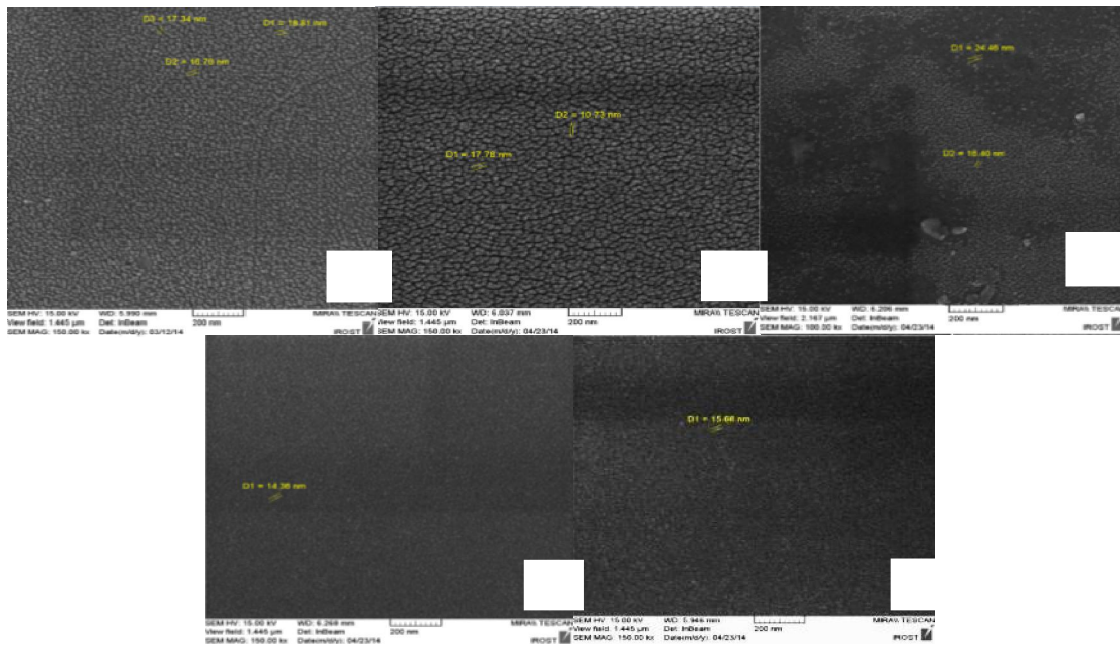
شکل ۲: طیف نگاری مادون قرمز پوشش های الف) t، ب) ts، ج) tst، د) tsts، ه) tststs



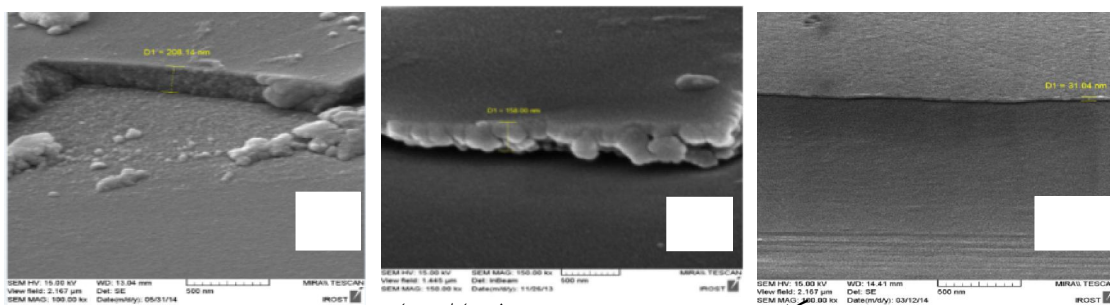


پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

شکل ۳: طیف نگاری عبور پوشش های تک لایه تیتانیا و چندلایه تیتانیا-سیلیکا در محدوده ۳۰۰-۹۰۰ نانومتر



شکل ۴: مورفولوژی و اندازه ذرات پوشش های الف (t، ب) ts، ج) tst، د) tsts، ه) tststs



شکل ۵: ضخامت پوشش های الف (t، ب) s، ج) tststs