

FABRICATION OF SiO₂-TiO₂ ANTIREFLECTION THIN FILMS FOR APPLICATIONS IN SOLAR PANEL

Nguyen Dang Tuyen¹, Tran Huu Trung², Nguyen Vu Giang², Mai Duc Huynh², Trinh Xuan Anh¹, Vu Duc Huy¹, Dang Quoc Khanh¹, Nguyen Duy Cuong^{1*}

¹Hanoi University of Science and Technology

²Institute for Tropical Technology - Vietnam Academy of Science and Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 19/01/2022	In this study, we report the results of the Ti-SiO ₂ antireflection films for applications in solar panel glass. Ti-SiO ₂ films were fabricated on the glass substrates by doctor-blade method combined with annealing process. The Ti-SiO ₂ films achieved are a nanocomposite of SiO ₂ and TiO ₂ nanoparticles. The obtained results indicate that the concentration of Ti strongly affects on optical and hydrophilic properties. With the variation of Ti concentration in the range of 7-27%, the transmittance of the Ti-SiO ₂ coated glass was increased from 90.2% to 94.7%. The highest transmittance of Ti-SiO ₂ antireflection film coated glass, 94.7% at the wavelength of 550 nm, was observed at Ti concentration of 7% and film thickness of ~ 100 nm. Ti-SiO ₂ films are hydrophilic and have a contact angle in the range of 4.2 - 58.9°. The optical and hydrophilic properties indicate that the achieved Ti-SiO ₂ films are very promising for applications in the solar panel glasses.
Revised: 20/4/2022	
Published: 21/4/2022	
KEYWORDS	
Antireflection	
SiO ₂	
TiO ₂	
Transmittance	
Hydrophilic	

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG CHỐNG PHẢN XẠ Ti-SiO₂ CHO CÁC ỨNG DỤNG TRÊN TẤM PANEL PIN MẶT TRỜI

Nguyễn Đăng Tuyên¹, Trần Hữu Trung², Nguyễn Vũ Giang^{2*}, Mai Đức Huynh², Trịnh Xuân Anh¹, Vũ Đức Huy¹, Đặng Quốc Khánh¹, Nguyễn Duy Cường^{1*}

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Viện Kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 19/01/2022	Trong bài báo này chúng tôi tập trung nghiên cứu và tổng hợp màng mỏng Ti-SiO ₂ cho ứng dụng làm màng chống phản xạ. Các màng Ti-SiO ₂ được chế tạo trên đế kính bằng phương pháp in gát kết hợp với xử lý nhiệt. Các màng Ti-SiO ₂ thu được sau khi chế tạo là hỗn hợp nanocomposite của các hạt nano SiO ₂ và TiO ₂ . Các kết quả thu được cho thấy hàm lượng Ti đã ảnh hưởng khá mạnh đến độ truyền qua cũng như đặc tính ưa nước của màng. Với sự thay đổi của tỷ lệ phần trăm Ti từ 7% đến 27%, độ truyền qua của kính phủ Ti-SiO ₂ tăng từ 90,2 lên 94,7%. Kính phủ màng chống phản xạ Ti-SiO ₂ có độ truyền qua cao nhất là 94,7% tại bước sóng 550 nm khi phần trăm Ti là 9% và bề dày màng là ~ 100 nm. Ngoài ra, các màng phủ Ti-SiO ₂ đều có tính chất ưa nước, với góc tiếp xúc nằm trong khoảng 4,2-59,8°. Các kết quả về độ truyền qua và đặc tính ưa nước cho thấy vật liệu Ti-SiO ₂ rất có tiềm năng cho ứng dụng làm lớp chống phản xạ trong các tấm panel pin năng lượng mặt trời.
Ngày hoàn thiện: 20/4/2022	
Ngày đăng: 21/4/2022	
TỪ KHÓA	
Chống phản xạ	
SiO ₂	
TiO ₂	
Độ truyền qua	
Ưa nước	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5475>

* Corresponding author. Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

Các màng chống phản xạ được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như kính xây dựng, mắt kính, kính màn hình điện thoại, các tế bào pin mặt trời và kính của tấm panel pin mặt trời [1]-[3]. Đối với các ứng dụng trong lĩnh vực pin năng lượng mặt trời, các màng chống phản xạ thường được chế tạo trực tiếp trên các tế bào pin mặt trời hoặc trên tấm kính bảo vệ của tấm panel [4], [5]. Vậy tại sao cần lớp chống phản xạ cho các tấm panel pin mặt trời? Khi ánh sáng mặt trời chiếu đến bề mặt kính bảo vệ của tấm panel thường sẽ bị thất thoát khoảng 8-9%, nguyên nhân là do bị phản xạ ngược trở lại tại bề mặt tiếp xúc giữa không khí và kính [6]. Để thu được tối đa lượng ánh sáng chiếu tới tấm panel, các tấm kính bảo vệ thường được phủ một lớp màng mỏng chống phản xạ [7]. Chiết suất của không khí và thủy tinh tương ứng là 1 và 1,52, do đó các màng chống phản xạ thường được lựa chọn phải có chiết suất nằm trong khoảng 1-1,52 [8], [9]. Magnesium fluoride (MgF_2) có chiết suất 1,38 tại bước sóng 550 nm khá lý tưởng cho ứng dụng làm lớp chống phản xạ khi phủ trên kính [10]. Tuy nhiên, nhược điểm của màng MgF_2 là thiếu ổn định khi ở môi trường ngoài trời [11]. Hầu hết các ứng dụng của màng chống phản xạ MgF_2 được chế tạo trực tiếp trên các tế bào pin mặt trời [12], [13]. Một số nghiên cứu khác sử dụng màng đa lớp của các ôxít kim loại như $SiO_2/ZnO/TiO_2$ /kính, SiO_2/TiO_2 /kính, hay SiO_2/ZnO /kính cũng đã ngăn cản được độ phản xạ từ 2-7% [14]-[16]. Hạn chế của màng đa lớp là công nghệ chế tạo phức tạp hơn, do đó làm tăng giá thành của sản phẩm.

Trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung vào nghiên cứu cải thiện độ truyền qua của màng chống phản xạ Ti- SiO_2 được chế tạo trên đế kính nhằm ứng dụng cho kính bảo vệ tấm panel pin mặt trời. Ngoài việc nghiên cứu đặc tính quang để tăng độ truyền qua, chúng tôi cũng nghiên cứu khả năng tự làm sạch của các màng chế tạo được.

2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp sol: 22 ml tetraethyl orthosilicate (TEOS) được trộn vào 128 ml hỗn hợp dung dịch của 9 ml nước khử ion, 2 ml amoniac và 117 ml ethanol. Sau đó dung dịch này được khuấy bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 40°C trong vòng 7 giờ. Tiếp theo pH của sol thu được được điều chỉnh về 1 bằng axit nitric để thu được hỗn hợp sol ổn định. Đối với sol của TiO_2 , 8,5 ml tetrabutyl titanate được cho vào trong hỗn hợp dung dịch của 67 ml ethanol, 1,8 ml nước khử ion và 0,25 ml axit nitric. Hỗn hợp được khuấy đều trong vòng 2 giờ ở nhiệt độ phòng.

Hỗn hợp sol SiO_2/TiO_2 được điều chế bằng cách trộn từ từ sol TiO_2 vào sol SiO_2 theo các tỉ lệ phần trăm nguyên tử Ti ($Ti \cdot 100 / (Si + Ti)$) khác nhau: 7, 9, 11, 16 và 27%, và khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng.

Chế tạo màng: Các màng Ti- SiO_2 được chế tạo trên đế kính bằng phương pháp in gát; bề dày của đế kính là 2 mm và độ truyền qua $\sim 90,2\%$. Bề dày của màng mỏng Ti- SiO_2 được điều khiển bằng cách thay đổi nồng độ Ti-sol SiO_2 và số lần quét. Các màng Ti- SiO_2 sau in được để khô ở điều kiện phòng, sau đó nung 550°C trong môi trường không khí với thời gian 1 giờ để loại bỏ các chất hữu cơ dư thừa cũng như sự hình thành các pha như TiO_2 và SiO_2 .

Các phép phân tích: Cấu trúc pha của các màng chống phản xạ được đo bằng nhiễu xạ tia X (XRD) (D8-Advance, Đức). Thành phần các nguyên tố trong màng được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) (Jeol JSM-7600F) ở điện áp gia tốc 10 kV. Bề dày và hình thái bề mặt của màng được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Jeol JSM-7600, Nhật Bản). Độ truyền qua của các màng Ti- SiO_2 được xác định bằng phổ UV/Vis (Cary 5000). Để nghiên cứu khả năng tự làm sạch của các màng chế tạo được, chúng tôi xác định góc dính ướt đối với nước bằng máy ảnh chuyên dụng.

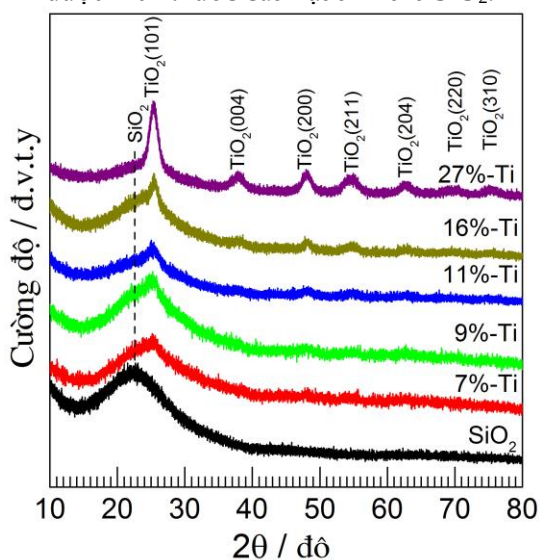
3. Kết quả và thảo luận

Do bề dày của các màng phủ là khá mỏng nên việc xác định thành phần pha cho màng bằng phổ nhiễu xạ tia X là không thể vì cường độ nhiễu xạ rất yếu nên không nhìn thấy các đỉnh nhiễu

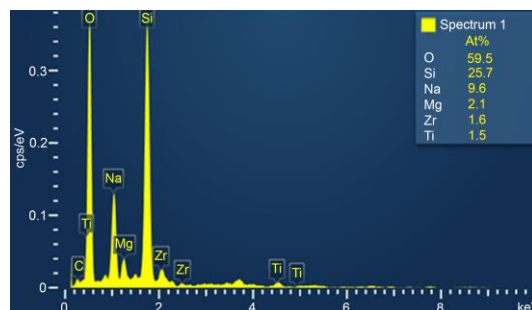
xạ. Vì vậy chúng tôi đã sử dụng sol Ti-SiO₂ đã tổng hợp được, sau đó sấy khô và nung ở điều kiện như chế tạo màng để đo phổ XRD. Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia x của các bột Ti-SiO₂ với các phần trăm Ti khác nhau. Đối với mẫu không có Ti, chỉ có một đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại vị trí 22,6° của SiO₂. Quan sát hình dạng đỉnh nhiễu xạ ta thấy độ rộng của phổ là khá lớn và cường độ yếu, điều này cho thấy SiO₂ là vô định hình. Khi thêm Ti vào với hàm lượng thấp 7-11%, chỉ quan sát được một đỉnh của TiO₂ tại vị trí 25,3°; các đỉnh còn lại của TiO₂ không nhìn thấy là do hàm lượng Ti thấp nên cường độ yếu. Tăng lượng Ti lên 16 và 27%, ngoài đỉnh SiO₂ tại vị trí 22,6° thì xuất hiện các đỉnh khác tại các vị trí 25,3, 37,9, 48,0, 54,8, 62,7, 70,3 và 75,2°. Các đỉnh nhiễu xạ này tương ứng với các mặt phẳng mạng (101), (004), (200), (211), (204), (220) và (310) của TiO₂. Ngược với SiO₂, các đỉnh nhiễu xạ của TiO₂ được nhìn thấy ở trên phổ khá sắc nét, chứng tỏ độ kết tinh của TiO₂ trong màng cao. Để tính các kích thước hạt nano của TiO₂ chúng tôi sử dụng công thức Scherrer (1):

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Ở đây d là đường kính hạt tinh thể, λ bước sóng tia x, β là độ rộng đỉnh phổ ở vị trí nửa cường độ tính bằng đơn vị radian và θ là vị trí góc nhiễu xạ. Kích thước hạt nano tinh thể TiO₂ được tính cho đỉnh nhiễu xạ chính (101) là ~7,6 nm. Mẫu SiO₂ là vô định hình nên chúng ta không thể tính được kích thước của hạt tinh thể SiO₂.

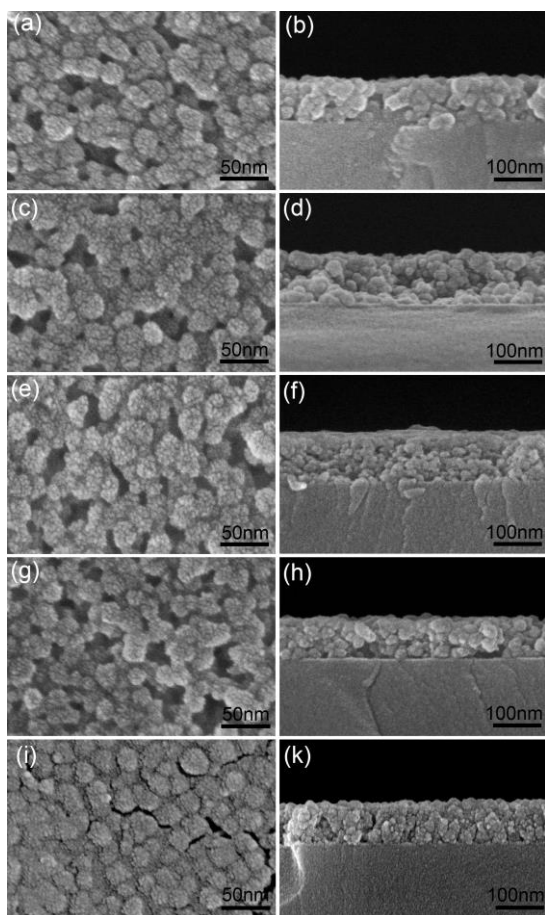


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các màng Ti-SiO₂ với tỷ lệ phần trăm tiền chất Ti khác nhau

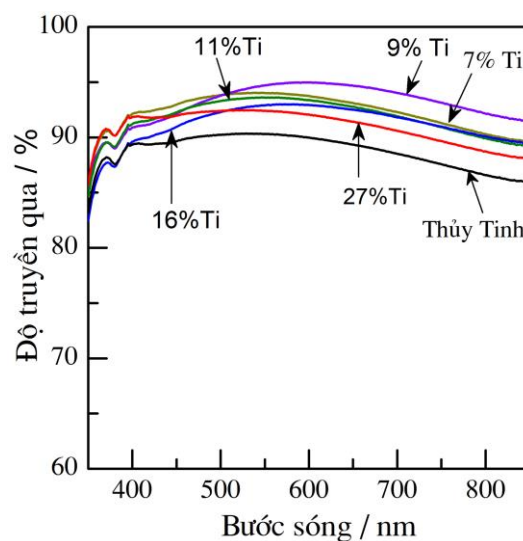


Hình 2. Phổ tán sắc năng lượng tia X của mẫu với hàm lượng Ti 27%

Hình 2 là phổ tán sắc năng lượng tia x của màng với hàm lượng Ti bằng 16%. Chúng ta thấy, ngoài các đỉnh của các nguyên tố Si và Ti thì xuất hiện thêm các đỉnh của Na, Mg và Zr. Nguyên nhân của sự xuất hiện nguyên tố này là do màng phủ có kích thước khá mỏng (~100 nm) nên chùm điện tử đã bắn phá sâu xuống đế thủy tinh; các nguyên tố Na, Mg và Zr tồn tại trong đế thủy tinh nên đã xuất hiện trên phổ tán sắc. Quan sát phần trăm nguyên tố ta thấy hàm lượng của Ti so với Si trong mẫu là khá thấp so với tỷ lệ tiền chất đầu vào. Cụ thể, tỷ lệ phần trăm nguyên tử Ti đo được là 5,5%, trong khi đầu vào 16%. Tỷ lệ Si/Ti đo được cao hơn nhiều so với tỷ lệ tiền chất đầu vào là do hai nguyên nhân chính: (1) do bề dày màng phủ mỏng nên phần trăm Si thu được bao gồm cả Si từ đế, (2) do đỉnh tán sắc của Ti trùng chập với đỉnh oxy và cường độ đỉnh oxy lại vượt trội, nên sẽ rất khó để xác định chính xác hàm lượng Ti trong mẫu vật liệu ôxít.



Hình 3. Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng phủ với các phần trăm Ti: 7 (a,b), 9 (c,d), 11 (e,f), 16 (g,h) và 27% (i,k)

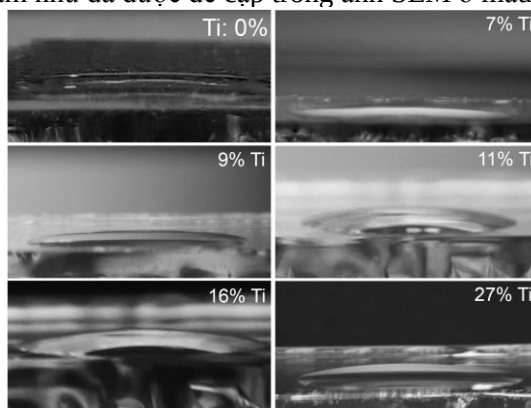


Hình 4. Phổ truyền qua của các mẫu kính được phủ màng Ti-SiO₂ với các hàm lượng Ti đầu vào 7, 9, 11, 16 và 27%

Để nghiên cứu đặc điểm cấu trúc hình thái của các màng phủ chúng tôi đã đo ảnh SEM bề mặt và mặt cắt ngang của mẫu; kết quả được biểu diễn ở trong Hình 3. Từ ảnh SEM bề mặt cho thấy khi tăng hàm lượng Ti từ 7 lên 16% thì không có sự thay đổi nhiều về cấu trúc của bề mặt. Màng phủ được tạo nên bởi các hạt nano mà không phải là màng đặc và liên tục. Kích thước các hạt nano nằm trong khoảng 10-30 nm. Tuy nhiên, khi Ti tăng lên 27% bề mặt màng khác hoàn toàn so với những mẫu có hàm lượng Ti thấp hơn. Cụ thể các lỗ xốp trên bề mặt đã được lấp kín hoàn toàn. Điều này được giải thích là do vật liệu TiO₂ đã lấp đầy các lỗ xốp giữa các hạt nano SiO₂. Từ ảnh mặt cắt ngang cho thấy bề dày của các màng phủ là $93 \pm 2,5$, $103 \pm 1,7$, $108 \pm 4,5$, $94 \pm 2,0$ và $110 \pm 2,8$ nm tương ứng với các hàm lượng Ti đầu vào 7, 9, 11, 16 và 27%. Các mẫu có hàm lượng Ti = 7-16% tồn tại các lỗ xốp phía sâu bên trong mẫu. Tuy nhiên, khi Ti = 27%, các lỗ xốp nằm giữa các hạt nano SiO₂ đã bị lấp đầy bởi TiO₂, do đó màng nhìn khá đặc. Đối với các màng chống phản xạ, bề dày của lớp phủ tối ưu thường được thiết kế là $\lambda/4n$; trong đó λ là bước sóng ánh sáng chiếu tới (thường được chọn tại cường độ cao nhất của phổ năng lượng mặt trời ~ 500 nm), n là chiết suất của lớp vật liệu phủ (chiết suất tối ưu cho vật liệu phủ nằm giữa không khí và thủy tinh là 1,23). Từ công thức trên ta thấy bề dày tối ưu của lớp phủ ~ 100 nm. Các giá trị bề dày màng phủ thu được trong nghiên cứu này nằm trong khoảng 93-110 nm là khá gần với giá trị tối ưu.

Hình 4 là phổ truyền qua của kính được phủ bởi các màng Ti-SiO₂ với các hàm lượng Ti đầu vào khác nhau. So với kính không phủ, độ truyền qua của kính phủ đã tăng lên đáng kể. Tại bước

sóng 550 nm, độ truyền qua của kính không phủ là 90,2; trong khi đó độ truyền qua của các kính phủ với các phần trăm Ti đầu 7, 9, 11, 16 và 27% là 94,0%, 94,7%, 93,6, 92,9 và 92,4%. Chúng ta có thể thấy mẫu được chế tạo ở điều kiện Ti = 9% cho độ truyền qua cao nhất là 94,7%. Độ truyền qua phụ thuộc vào chiết suất và bề dày của màng phủ. Chiết suất của màng phủ lại phụ thuộc vào tỷ lệ Si/Ti và độ xốp của màng. Do bề dày lớp phủ đã được cố định trong khoảng nhất định (93-108 nm), nên sự giảm xuống của độ truyền qua khi tăng hàm lượng Ti từ 9 lên 27% có thể do độ xốp của màng giảm như đã được đề cập trong ảnh SEM ở mẫu 27% Ti ở trên.



Hình 5. Hình dạng các giọt nước khi được nhỏ lên bề mặt kính phủ và không phủ

Để nghiên cứu tính chất tự làm sạch của các màng phủ, chúng tôi đã đo góc tiếp xúc các giọt nước nhỏ lên bề mặt mẫu và kết quả được trình bày trong Hình 5. Khi tăng hàm lượng Ti lên thì góc tiếp xúc có xu hướng tăng dần. Cụ thể giá trị góc tiếp xúc của các hàm lượng Ti là 0, 7, 9, 11, 16 và 27% lần lượt cho giá trị góc tiếp xúc là 4,2°, 5,7°, 7,8° và 16,8°, 17,3 và 59,8°. Từ giá trị góc tiếp xúc của giọt nước và bề mặt mẫu cho thấy các màng phủ vật liệu Ti-SiO₂ đã thu được đều là màng ưa nước. Do là màng phủ ưa nước nên hạn chế được sương mù tồn đọng trong thời gian dài trên bề mặt kính, làm giảm độ truyền qua của kính phủ. Điều này được giải thích như sau: khi các giọt nước kích thước bé rơi xuống trên mặt kính phủ Si-TiO₂, chúng dễ dàng lan rộng ra trên một diện tích lớn hơn và nhanh chóng bay hơi.

4. Kết luận

Màng chống phản xạ Ti-SiO₂ đã được chế tạo thành công trên đế kính bằng phương pháp in gát. Các màng Ti-SiO₂ tồn tại dưới dạng nanocomposite của các hạt nano TiO₂ và SiO₂. Kích thước của các hạt nano SiO₂ nằm trong khoảng 10-30 nm. Độ truyền qua của kính đã tăng lên đáng kể sau khi phủ vật liệu nanocomposit Ti-SiO₂, cụ thể từ 90,2% lên 94,7% tại bước sóng 550 nm. Màng phủ có tính chất ưa nước khá tốt, góc tiếp xúc nằm trong khoảng 4-59° tùy theo hàm lượng Ti. Các kết quả cho thấy màng Ti-SiO₂ đã chế tạo được rất có tiềm năng cho ứng dụng làm kính phủ bảo vệ cho tấm panel pin mặt trời.

Lời cảm ơn

Chân thành cảm ơn Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ cho nghiên cứu này thông qua Đề tài phát triển công nghệ mã số: UDPTCN 03/20-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] T. Sertel, N. Sonmez, S. Cetin, and S. Ozcelik, "Influences of annealing temperature on anti-reflective performance of amorphous Ta₂O₅ thin films," *Ceram Int*, vol. 45, pp. 11-18, 2019.
- [2] H. Dislich, "Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 57, pp. 371-388, 1983.
- [3] J. R. Arabach and A. Schneider, "Anti-reflective Coated Glass and its Impact on Bifacial Modules' Temperature in Desert Locations," *Energy Procedia.*, vol. 92, pp. 590-599, 2016.

-
- [4] Y. Lee, D. Gong, N. Balaji, Y. J. Lee, and J. Yi, "Stability of $\text{SiN}_x/\text{SiN}_x$ double stack antireflection coating for single crystalline silicon solar cells," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, p. 50, 2012.
- [5] L. K. Verma, M. Sakhuja, J. Son, A. J. Danner, H. Yang, H. C. Zeng, and C. S. Bhatia, "Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules," *Renewable Energy*, vol. 36, pp. 2489-2493, 2011.
- [6] L. Miao, L. F. Su, S. Tanemura, C. A. J. Fisher, L. L. Zhao, Q. Liang, and G. Xu, "Cost-effective nanoporous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties," *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 1198-1205, 2013.
- [7] G. G. Pethuraja, R. E. Welser, J. W. Zeller, Y. R. Puri, A. K. Sood, H. Efstathiadis, P. Haldar, and J. L. Harvey, "Antireflection coatings for solar panel power output enhancement," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1771, pp. 67-72, 2015.
- [8] Ki. C. Kim, "Effective graded refractive-index anti-reflection coating for high refractive-index polymer ophthalmic lenses," *Materials Letters*, vol. 160, pp. 158-161, 2015.
- [9] J. Fournier and E. Snitzer, "The Nonlinear Refractive Index of Glass," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 10, pp. 473-475, 1974.
- [10] M. Motamedi, F. Crisostomo, Y. Yao, S. S. Mofarah, W. F. Chen, P. Koshy, and R. A Taylor "Single-layer, anti-reflective thin films of porous MgF_2 for solar thermal applications," *Journal of Physics*, vol. 52, p. 315501, 2019.
- [11] D. Grosso, C. Boissière, and C. Sanchez "Ultralow-dielectric-constant optical thin films built from magnesium oxyfluoride vesicle-like hollow nanoparticles," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 572-575, 2007.
- [12] H. K. Raut, S. S. Dinachali, K. K. A. Antwi, V. A. Ganesh, and S. Ramakrishna "Fabrication of highly uniform and porous MgF_2 anti-reflective coatings by polymer-based sol-gel processing on large-area glass substrates," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 505201, 2013.
- [13] D. Karthik, S. Pendse, S. Sakthivel, E. Ramasamy, and S. V. Joshi "High performance broad band antireflective coatings using a facile synthesis of ink-bottle mesoporous MgF_2 nanoparticles for solar applications," *Sol. Ener. Mater. & Sol. Cells*, vol. 159, pp. 204-211, 2017.
- [14] N. Wang, J. Fang, X. D. Zhang, G. Wang, L. Wang, C. Liu, H. Zhao, Z. Chen, X. Chen, J. Sun, and Y. Zhao, "Combined SiO_2 antireflective coatings with MOCVD- ZnO:B to improve light absorption in thin-film solar cells," *Sol. Ener. Mater. & Sol. Cells*, vol. 130, pp. 420-425, 2014.
- [15] S. Kermadi, N. Agoudjil, S. Sali, R. Tala-Ighil, and M. Boumaour, "Sol-Gel Synthesis of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Film as Antireflection Coating on Silicon for Photovoltaic Application," *Materials Science Forum*, vol. 609, pp. 221-224, 2009.
- [16] A. A. Ahmad, Q. M. A. Bataineh, A. M. Alsaad, T. O. Samara, and K. A. A. Miss, "Optical properties of hydrophobic ZnO nano-structure based on antireflective coatings of $\text{ZnO/TiO}_2/\text{SiO}_2$ thin films," *Physica B: Physics of Condensed Matter*, vol. 593, p. 412263, 2020.