第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190451

TiO_2-SiO_2/SiO_2 双层复合薄膜制备及折射率调控

马立云，金良茂，汤永康，鲍 田，苏文静，甘治平，李 刚

(中建材蚌埠玻璃工业设计研究院有限公司，浮法玻璃新技术国家重点实验室，安徽 蚌埠 233000)

摘 要：采用溶胶–凝胶法制备了具有 W 型减反特性的 TiO_2-SiO_2/SiO_2 复合薄膜，并分别调控了 TiO_2 及 TiO_2-SiO_2 混合介质薄膜折射率，探索了不同制备条件对 TiO_2 薄膜折射率的影响机理。通过场发射扫描电子显微镜、能谱仪、椭偏仪、紫外–可见-红外分光光度计研究了薄膜微观结构、薄膜组分、折射率和光学透过率，通过 TFcal 软件模拟了双层复合薄膜的光学透过率线型。研究表明：溶胶 pH 值对 TiO_2 薄膜折射率影响显著，其影响的前驱体水解速率对折射率的影响占主要作用，并且随着 pH 值的增大薄膜折射率减小，而水/钛比对薄膜折射率影响不显著。在 TiO_2 与 SiO_2 混合溶胶中两者物质的量比为 1.2:1.0 时，获得可用于制备双层复合 W 型减反膜系底层的薄膜，其椭偏仪拟合测试折射率约为 1.68。最终制备的复合 TiO_2-SiO_2/SiO_2 薄膜实现了光学宽谱范围 380~1100 nm 的优良增透效果，最大透过率可达约 97%。

关键词：减反膜；折射率；光学透过率；W 型减反特性
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0470–07
网络出版时间：2020–01–02

Refractive Index of Double-layer TiO_2-SiO_2/SiO_2 Composite Thin Films Prepared *via* Sol–Gel Method

MA Liyun, *JIN Liangmao*, *TANG Yongkang*, *BAO Tian*, *SU Wenjing*, *GAN Zhiping*, *LI Gang*
(State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry, Bengbu 233000, Anhui, China)

Abstract: Double-layer TiO_2-SiO_2/SiO_2 composite anti-reflective thin films with W transmittance line type were prepared by a sol–gel method, and the refractive index of TiO_2 and composite TiO_2–SiO_2 thin films was regulated. The preparation condition on the TiO_2 thin film refractive index was investigated. The phase, film components, refractive index and transmittance of the films were characterized by field emission scanning electron microscopy, energy disperse spectroscopy, ellipsometry and ultraviolet–visible–infrared spectrophotometry, respectively. The transmittance line type of double-layer composite films was simulated by a software named TFcal. The results show that the pH value of sol system is more crucial to the refractive index of TiO_2 thin films, and the refractive index decreases when the pH value increases, compared to the ratio of H_2O/Ti. Meanwhile, the pH value derived hydrolysis rate has an effect on the refractive index of the final film. The composite TiO_2-SiO_2 films used as the bottom layer of the films system are obtained when the mixture mole ratio of Ti/Si is 1.2:1.0 and the refractive index is 1.68. The double-layer TiO_2-SiO_2/SiO_2 composite thin films obtained have an antireflection effect in the wide optical wavelength range of 380–1 100 nm, and the maximum transmittance can reach to 97%.

Keywords: anti-reflective films; refractive index; optical transmittance; W transmittance line type

太阳能双玻组件需要大的光学透过率来提高电池发电效率，目前大规模采用超白 SiO_2 减反玻璃作为电池盖板，可以增加太阳光可见光区的透过率，但此时的薄膜增透仅仅针对可见光区，波谱范围较

收稿日期：2019–07–01。　修订日期：2019–11–05。
基金项目：安徽省科技重大专项(17030901085)；安徽省重点研究与开发计划(1804a09020061)。
第一作者：马立云(1964—)，男，教授级高工。
通信作者：汤永康(1990—)，男，工程师。

Received date: 2019–07–01.　**Revised date:** 2019–11–05.
First author: MA Liyun (1964–), male, Professor.
E-mail: 1101554194@qq.com
Correspondent author: TANG Yongkang (1990–), male, Engineer.
E-mail: ykantang@163.com

窄，对组件性能的提升有限。为了达到光谱的宽波段增透效果、增加电池材料响应范围、从而进一步提升电池效率，双层复合 W 型减反膜系得以广泛研究。对于双层减反复合薄膜，其反射率 R 满足公式(1)：

$$R=(n_0-n_1^2n_s/n_2^2)/(n_0+n_1^2n_s/n_2^2) \quad (1)$$

其中：n_0、n_1、n_2、n_s 分别表示空气折射率、上层膜折射率、下层膜折射率、镀膜基底折射率。若要使得膜系具有减反性能，需满足条件 $n_0<n_1<n_2$，在理想条件下假设反射减少为零，由公式(1)可知，只需公式的分子为零即可，如公式(2)所示：

$$n_0-n_1^2n_s/n_2^2=0 \quad (2)$$

对于双层减反复合膜通常其表层材料的作用首先是提供一个较低的折射率来满足 $n_0<n_1<n_2$ 的条件，其次作为膜系表层需要有一定的硬度从而起到对膜系保护的作用。基于以上两点，液相化学法通常采用酸性溶胶体系制备的 SiO_2 膜作为上层，由于酸性体系的氧化硅溶胶前驱体呈现线性聚合状态，聚合度较小，相较于碱性网络状聚合，其较小的聚合分子团簇更为致密[1−3]，薄膜表现更为坚硬，从而能很好的满足双层减反复合膜系的设计。对于酸性 SiO_2 膜，折射率约为 1.40，即 n_1=1.40，同时玻璃基底折射率 n_s=1.52，代入公式(2)，得到 n_2 =1.72。通过上述分析可知，复合双层减反膜系设计为上层折射率 1.40 和下层折射率 1.72 相互匹配较为合适。显然这时需要寻找折射率约为 1.72 或接近的材料，这就涉及到薄膜折射率的调控，通常调控折射率的的方法有介质混合、材料多孔化、纳米微粒材料制膜等。Jia 等[4]、Mizoshita 等[5]通过制备空心或多孔 SiO_2 粒子并制备多层 SiO_2 粒子膜获得较低折射率的薄膜，具有不同光射角度的增透效果。Cook 等[6]通过调控陈化时间来获得不同孔隙率的 SiO_2 粒子膜达到薄膜折射率调控增加减反性能的效果。Ha 等[7]、Joo 等[8]]通过聚合物颗粒的尺寸及浓度调控或聚合物孔隙率调控来获得不同折射率，调控减反波谱范围。Louis 等[9]研究了二元 TiO_2–SiO_2 材料在不同混合比例下的薄膜结晶性能。王建伍等[10]制备了双层 TiO_2/SiO_2 减反薄膜，实现了 400～800 nm 波段的增透效果。Li 等通过制备梯度 SiO_2–TiO_2 复合薄膜提高硅基、GaAs、铜铟镓硒(CIGS)等不同类型太阳能电池效率[11−15]，Lin等制备了 SiO_2–TiO_2 基多层减反膜，相比于单层或双层获得了更进一步的光学性能提升[16−18]。以下文献[4–18]详细研究了单层或多层复合减反膜系的设计与制备及各种薄膜折射率的调控方法，折射率调控以多孔筑造为主，复合梯度 SiO_2–TiO_2 基减反膜系以提升太阳能电池效率为主，而对于溶胶–凝胶法混合介质 TiO_2–SiO_2 的组分与折射率调控之间的详细关系研究较少，同时溶胶体系、前驱体水解与薄膜性质之间关系的机理研究相对匮乏。本工作首先摸索了不同制备条件对 TiO_2 薄膜折射率的影响，分析了溶胶体系、前驱体水解与薄膜形成之间的机理关系；并在此基础之上调控制备了适用于复合减反膜系折射率的 TiO_2–SiO_2 混合组分薄膜，精确调控了该混合组分薄膜的折射率，使之能够达到 W 型减反的膜系匹配条件，得到组分混合比例与折射率之间的对应关系，并最终制备了光谱的宽波段、增透效果优良的 TiO_2-SiO_2/SiO_2 复合薄膜。

1　实验

1.1　TiO_2 与 SiO_2 溶胶制备

TiO_2 溶胶制备：300.0 mL 乙醇与 10.6 mL 乙酰丙酮混合搅拌 30 min，加入钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$) 35.0 mL，搅拌 30 min 后加入适量去离子水，以浓 HCl 调节体系 pH 值，后加入 10 mL N,N-二甲基甲酰胺，继续搅拌 3 h，陈化 24 h 即获得稳定的 TiO_2 镀膜溶胶。乙醇与钛酸四丁酯的物质的量比为 50:1，钛酸四丁酯与乙酰丙酮的物质的量比为 1:1，去离子水与钛酸丁酯按物质的量比[n(H_2O):n($C_{16}H_{36}O_4Ti$)]为 2:1、4:1、6:1、9:1 分别配制，pH 值分别配制为 1.2、2.3、3.4、4.6，体系 TiO_2 浓度约为 0.29 mol/L。

SiO_2 溶胶制备：300.0 mL 乙醇与 45.9 mL 正硅酸乙酯混合搅拌 30 min，加入 14.8 mL 去离子水后以浓 HCl 调节体系 pH 值至约为 2.0，继续搅拌 3 h 后陈化 24 h，即得到所需 SiO_2 镀膜溶胶。乙醇与钛酸四丁酯的物质的量比为 25:1，去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为 4:1，体系 SiO_2 浓度为 0.19 mol/L。

1.2　薄膜制备

采用提拉方式镀膜，将清洗好的玻璃基片固定于样品架，以预先设定的 60 mm/min 的速率将样品浸入溶胶，让基片在溶胶中浸渍 40 s，然后以 60 mm/min 的速率将玻璃基片从镀膜液中缓缓拉出，以此在玻璃表面成膜。将提拉的湿膜置于 50 ℃烘箱中烘干，后置于马弗炉中进行热处理，热处理温度为 500 ℃，时间 60 min。复合薄膜的制备是在第 1 遍提拉镀膜后将湿膜于 350 ℃预结晶 10 min，取出再次进行第 2 遍提拉，待所有膜层提拉完成后再于 500 ℃热处理 60 min。

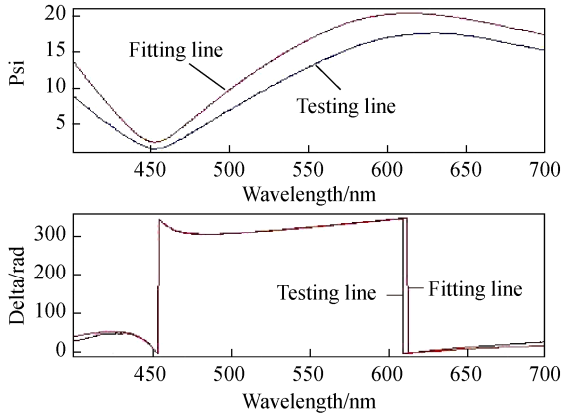
1.3 薄膜表征

采用 TFcal 软件模拟复合薄膜的透过率曲线。用椭偏仪(SENTECH SENpro 型)拟合测试薄膜厚度及折射率。采用扫描电子显微镜(SEM，Novanano SEM450 型)观察薄膜表面、断面形貌及精确测量薄膜厚度。采用能谱仪(EDS，Oxford X-max 型)对薄膜组分进行测试分析。采用紫外–可见–红外分光光度计(Hitachi U-4100 型)测试薄膜光学透过率。

2 结果与讨论

2.1 pH 值及去离子水与钛酸丁酯的物质的量比对 TiO_2 薄膜折射率的影响

利用椭偏仪基于 Tauc-Lorentz 模型对不同去离子水与钛酸丁酯的物质的量比[$n(H_2O)$:$n(C_{16}H_{36}O_4Ti)$]及不同 pH 值溶胶所制备的薄膜样品分别进行折射率与厚度的拟合分析，图 1 为 pH 值为 3.4 时，薄膜的测试与拟合曲线。从图 1 可见，拟合与测试曲线基本吻合，其余各组亦是如此，各组椭偏拟合所得结果如图 2 所示。鉴于 Tauc-Lorentz 模型的参数修正匹配测试得到的椭偏参数 Psi 与 Delta(Psi 与 Delta 分别指测试时膜层表面偏振反射光与偏振入射光的振幅比和相位差，其中振幅比为无单位量，相位差以弧度为单位)可能存在多解性，以至于基于此得到的光学常数与膜厚同样可能存在不同的组合，需要通过对拟合结果进行进一步辅证。利用 SEM 观察薄膜断面得到精确的薄膜厚度数值，与椭偏仪拟合的厚度进行对比。由图 2 插图可见，薄膜模拟厚度与 SEM 观测结果厚度几乎一致，但需要指出的是 SEM 观测结果得到的是精确的膜厚数据，而拟合出的膜



Psi and Delta represent amplitude ratio and phase difference of reflected polarization light and incident polarization light.

图 1 溶胶 pH 值为 3.4 制备的 TiO_2 薄膜椭偏测试与拟合曲线

Fig. 1 Ellipsometry test results and fitting curves of TiO_2 thin films when sol pH value is 3.4

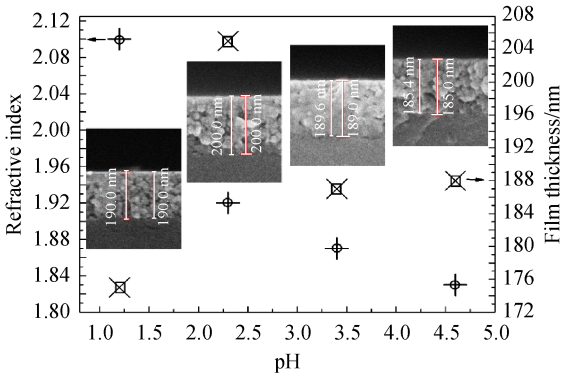


图 2 椭偏拟合不同 pH 值条件下制备的 TiO_2 薄膜折射率与厚度

Fig. 2 Ellipsometry fitting refractive index and thickness of TiO_2 thin films prepared at different pH values

厚是基于软件的相应算法，得到的结果跟精确值不可能完全相同，必然存在一定的误差，这里用 SEM 观测的正确结果来判定拟合结果的可信性，在一定的拟合范围误差以内可确定其拟合结果的合理性(本研究所得误差在 10 nm 左右)。

由图 2 可见，在不同 pH 值条件下所制备的薄膜折射率随着 pH 值的增大有减小的趋势。研究表明，酸的加入抑制钛酸四丁酯的水解速率[19]，目前针对钛酸四丁酯在不同条件下水解反应的具体步骤及反应过程的研究较少。水解反应如式(3)：

$$Ti(OC_4H_9)_4+4H_2O\rightarrow Ti(OH)_4+4C_4H_9OH \quad (3)$$

而该总反应式并不能准确描述钛酸四丁酯的反应细节，致使该反应与结果之间缺乏有效联系。基于薄膜折射率与 pH 值之间的对应变化规律提出可能见解：由于前驱体钛酸四丁酯 4 个支链全为活性易水解基团，因此在一般情况下水解迅速进行，可认为按照总反应式(3)进行，而在水解速率受限的情况下，其水解过程按反应式(4)～式(7)分步进行：

$$Ti\text{-}(OC_4H_9)_4+H_2O\rightarrow (H_9C_4O)_3\text{-}Ti\text{-}OH+C_4H_9OH \quad (4)$$

$$(H_9C_4O)_3\text{-}Ti\text{-}OH + H_2O \rightarrow (H_9C_4O)_2\text{-}Ti\text{-}(OH)_2 + C_4H_9OH \quad (5)$$

$$(H_9C_4O)_2\text{-}Ti\text{-}(OH)_2 + H_2O \rightarrow (H_9C_4O)\text{-}Ti\text{-}(OH)_3 + C_4H_9OH \quad (6)$$

$$(H_9C_4O)\text{-}Ti\text{-}(OH)_3 + H_2O \rightarrow Ti\text{-}(OH)_4 + C_4H_9OH \quad (7)$$

该过程仍可认为是常规的水解过程，也可以理解为上述总反应的拆解过程，而需要注意的是当酸引入限制了反应速率时，此时可能会出现中间产物之间的脱水缩合反应，如图 3 所示。

不同 pH 环境下，体系的反应区别可认为是水解速率不同带来的中间产物缩聚程度不同，当 pH 值较大时，水解速率相对较快，体系络合物来不及

对生成的中间缩聚物进行包覆，或包覆程度不够，从而易于生成聚合度较大的网络状结构，此时折射率显然偏低；而当 pH 值较小时，水解速率较慢，缩合反应发生时，体系络合物有足够的时间对缩聚物进行包覆从而阻止聚合物的进一步长大，因此聚合度相对降低，易于生成小分子的网络体或者链状结构，小分子的网络体或链状结构聚集会使得薄膜更加致密，折射率相对较高。

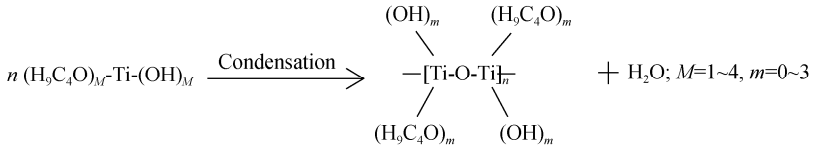


图 3　钛酸四丁酯水解中间产物的脱水缩合反应示意图

Fig. 3　Dehydration condensation reaction of intermediate product of tetrabutyl titanate hydrolysis

在固定体系 pH 值约为 2.0 时，探索了不同 $n(H_2O)$:$n(C_{16}H_{36}O_4Ti)$对薄膜折射率的影响，研究方法亦采用薄膜椭偏拟合辅以 SEM 断面厚度精确扫描来确保折射率拟合结果的准确性，结果如图 4 所示。

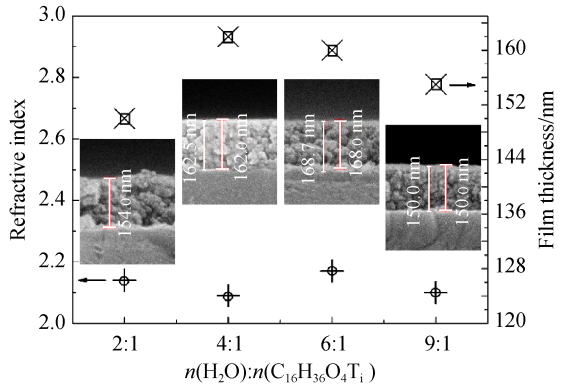


图 4　椭偏拟合不同 $n(H_2O)$:$n(C_{16}H_{36}O_4Ti)$制备的 TiO_2 薄膜与厚度

Fig. 4　Ellipsometry fitting refractive index and thickness of TiO_2 thin films prepared with different $n(H_2O)$:$n(C_{16}H_{36}O_4Ti)$

从图 4 可以看出，在不同 $n(H_2O)$:$n(C_{16}H_{36}O_4Ti)$条件下，薄膜的折射率相差不大。由上述分析可知，由于此时的 pH 值较小，钛酸四丁酯水解速率变慢，在水量较少时，钛酸四丁酯更加倾向于在活性 Ti—$(OR)_n$ [其中 R 代表 C_4H_9, n=1～4]基团水解产生的 RO—Ti—OH 之间发生脱水缩合，生成聚合态 RO—Ti—O—Ti—OR 和 H_2O，同时生成的 H_2O 会继续水解活性基团—OR，故此时促进了该反应的正向进行，理论上溶胶倾向于生成聚合度较大的疏松网络状结构，但结果显示在缺水或富水时，薄膜折射率变化不大，可以理解为酸性环境降低了水解速率，由于水解速率较慢，体系络合物迅速包覆水解产物，使得 Ti—OH 之间发生缩合程度有限，阻止了缩聚网络结构的生成。可以推测水解速率在溶胶粒子形成过程中占据主导作用，即络合物的快速包覆聚合体对缩聚形成的阻碍作用大于缺水对缩聚的促进作用。而当水过量时，显然对缩聚反应是抑制的，此时和酸协同作用，更加不容易形成缩合的大分子聚合物，故而在 pH 值固定的条件下最终获得折射率较为一致的薄膜。

2.2　$n(TiO_2)/n(SiO_2)$混合物质的量比对 TiO_2-SiO_2 混合介质膜折射率的影响

由上述分析可知，对于 TiO_2 薄膜，通过调节制备条件可以控制其折射率在 1.8～2.1 范围内，难以降低纯 TiO_2 薄膜折射率至复合减反膜系底层所需 1.7 左右的折射率，由于酸性 SiO_2 溶胶制备的薄膜折射率约为 1.4，因此采用 TiO_2 与 SiO_2 溶胶混合方式来获得较低的折射率薄膜。$n(TiO_2)/n(SiO_2)$物质的量比分别为 5:1、2.3:1.0、1.4:1.0、1.2:1.0、1:1、0.9:1.0、0.7:1.0、0.4:1.0。椭偏测试仪采用混合介质模型对薄膜进行厚度、折射率拟合测试，在拟合厚度与 SEM 所测厚度相符条件下所得折射率结果如图 5 所示。

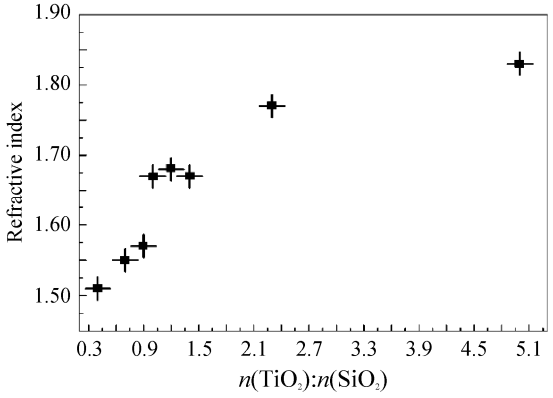
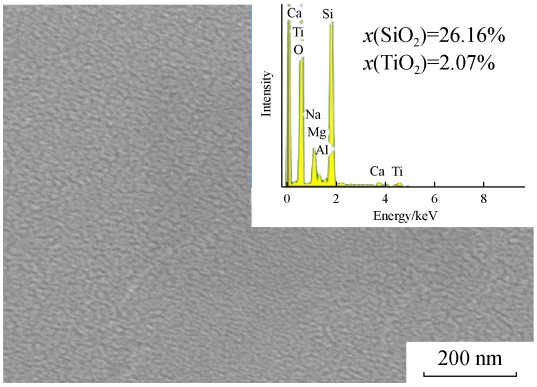


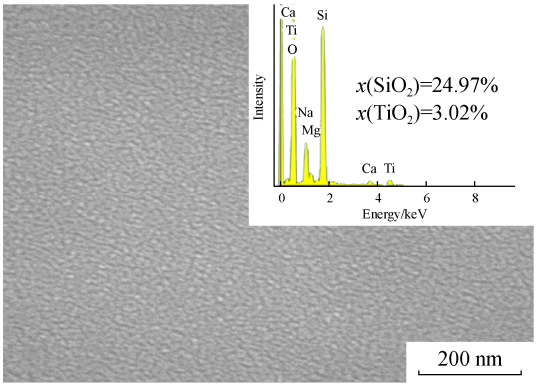
图 5　椭偏拟合不同 $n(TiO_2)$:$n(SiO_2)$制备的 TiO_2-SiO_2 薄膜折射率

Fig. 5　Ellipsometry fitting refractive index of TiO_2-SiO_2 thin films prepared with different $n(TiO_2)$:$n(SiO_2)$

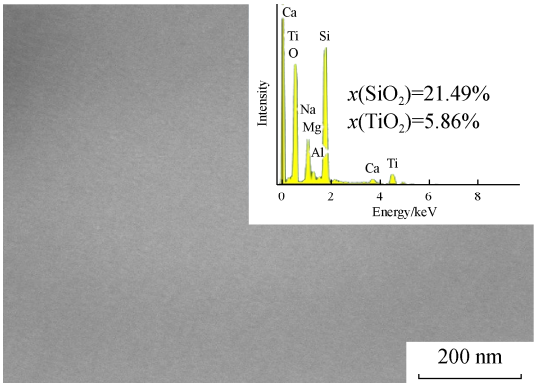
从图 5 可见，随着 $n(TiO_2)/n(SiO_2)$的不断减小，薄膜折射率呈逐渐减小的趋势，这符合 TiO_2 折射率较大而 SiO_2 薄膜折射率较小的规律。当 $n(TiO_2):n(SiO_2)$约等于 1.2:1.0 时获得了所需折射率约为 1.70 的薄膜。对 $n(TiO_2):n(SiO_2)$混合比为 5:1、1.2:1.0、0.4:1.0 进行能谱测试，结果如图 6 所示。从图 6 可见，当 Ti 含量较少，即 $n(TiO_2):n(SiO_2)$为 1.2:1.0、0.4:1.0 时薄膜表面呈现出较为明显的晶粒间隙，由粒子边界可见，当 Ti 含量增大到混合比为 5:1 时，薄膜已经呈现出完整的连续态，颗粒边界不明显。这也从侧面反映了薄膜此时变得更加致密，故而折射率相对较大。通过能谱测试证实了薄膜是 TiO_2 与 SiO_2 的混合态，并且钛硅混合含量趋势与设计混合比例一致。需要指出的是能谱显示的 Si 元素原子比例并不能真实反映薄膜中的 Si 的原子比，因为能谱测试粒子能量会激发基底玻璃里面的硅从而使整体测试硅含量偏大，其中基底中的硅会极大覆盖薄膜中的 Si 含量，致使测试的 Si 含量具有比较大的偏差，但从 Si 含量趋势可以看出，图 6 中硅含量逐渐减小，若测试结果全部是由玻璃基底导致，在相同测试条件下数值应该一致，故而能谱结果可以反映薄膜中 Si 含量变化。而玻璃基底不含 Ti，从而 Ti 含量相对准确地展现了薄膜的真实组分。图 6 中薄膜的 Ti 含量逐渐增大，与 Si 含量逐渐减小相对应。



(a) $n(TiO_2):n(SiO_2)$ = 0.4:1.0



(b) $n(TiO_2):n(SiO_2)$= 1.2:1.0



(c) $n(TiO_2):n(SiO_2)$ = 5:1

图 6　不同 $n(TiO_2):n(SiO_2)$混合条件下制备的 TiO_2-SiO_2 薄膜表面形貌与 EDS 谱

Fig. 6　Surface morphology and EDS images of TiO_2-SiO_2 thin films prepared with different $n(TiO_2):n(SiO_2)$

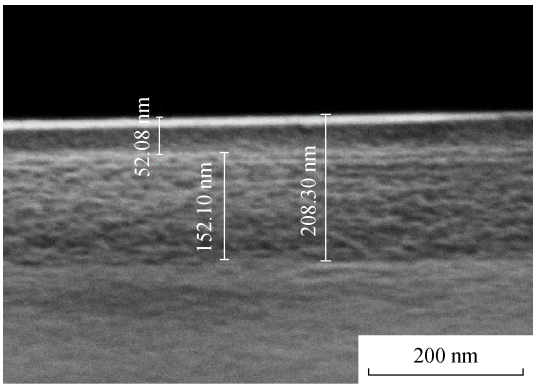
2.3　双层复合薄膜透过率模拟与测试

双层复合 W 型减反薄膜需满足公式(8)的条件：

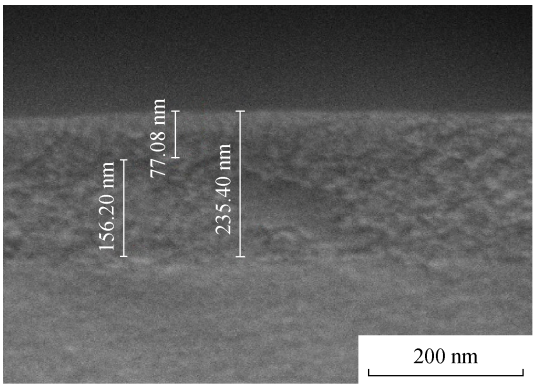
$$n_1d_1=\lambda/4,\ n_2d_2=\lambda/2 \tag{8}$$

其中：n_1、n_2 分别为上下层薄膜折射率；d_1、d_2 分别为上下层薄膜厚度；λ 为波长。此时若取 λ=550 nm、n_1=1.4、n_2=1.7，则得出 d_1=98.2 nm、d_2=161.8 nm，即上下层薄膜折射率分别固定为 1.4、1.7 左右时，对应的薄膜厚度需分别控制在约 98 nm、162 nm。实验尝试制备了不同厚度组合的复合薄膜，经测试底层 TiO_2-SiO_2 混合介质层厚度约为 150 nm，上层 SiO_2 薄膜厚度约为 52、77、85、94 nm，不同的厚度通过镀膜浸渍提拉速率的不同来实现，制备下层混合介质 TiO_2-SiO_2 薄膜的溶胶中 $n(Ti):n(Si)$=1.2:1.0。薄膜厚度及断面形貌如图 7 所示。所得薄膜透过率如图 8 所示。从图 7 和图 8 可见，所制备的薄膜厚度均匀，透过率呈现 W 型曲线，在较宽的波长范围实现了增透效果，不同厚度匹配的薄膜透过率大小差距不大，可见光最大透过率约为 97%；不同厚度匹配的膜系增透的波谱范围有些许差异，由图 7 所得上下层厚度，根据公式(8)计算结果可以发现，图 7c 和图 7d 所示的厚度值与公式(8)更为匹配，计算得到此时的波长 λ 分别约为 476 与 526 nm，即图 7d 样品的透过率曲线理论上会向宽波方向偏移，这与实际测试曲线的波谱范围差异是相符合的。

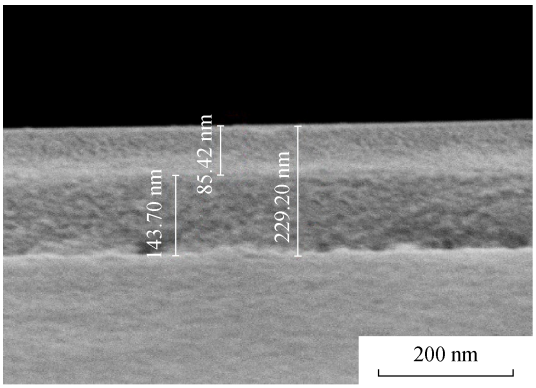
图 9 为样品透过曲线与 TFcal 软件模拟理想透过率曲线及玻璃基片、单层 SiO_2 减反膜的曲线对比图。从图 9 可见，实际测试曲线与软件模拟曲线线型大约一致，但模拟曲线基于最理想状态，同时实际测试薄膜透过率包括了玻璃基底的透过率，故而



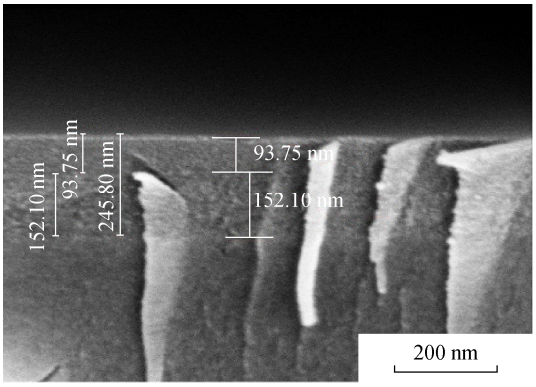
(a) TiO_2-SiO_2(152 nm)/SiO_2(52 nm)



(b) TiO_2-SiO_2(156 nm)/SiO_2(77 nm)



(c) TiO_2-SiO_2(144 nm)/SiO_2(85 nm)



(d) TiO_2-SiO_2(152 nm)/SiO_2(94 nm)

图 7　双层复合 TiO_2-SiO_2/SiO_2 薄膜断面 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of cross-section of TiO_2-SiO_2/SiO_2 double layer films

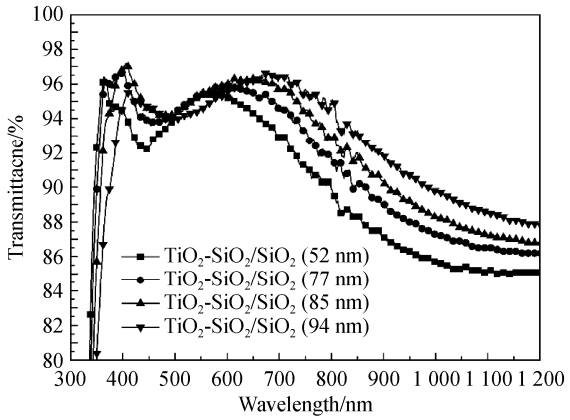
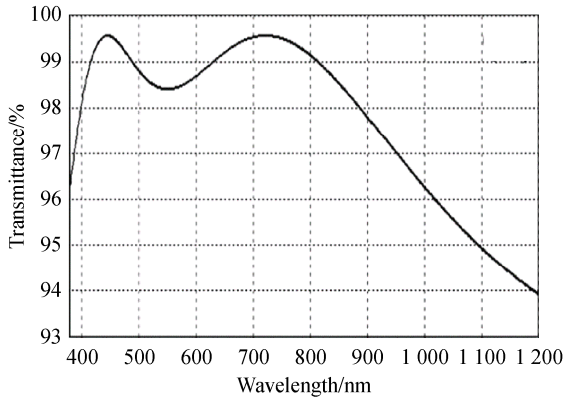
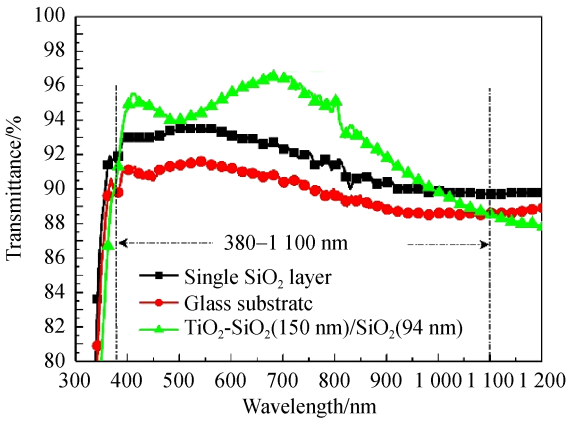


图 8　不同厚度基层与顶层组合的 TiO_2-SiO_2/SiO_2 双层复合膜透过率

Fig. 8　Transmittance of TiO_2-SiO_2/SiO_2 double layer films with different thickness of TiO_2-SiO_2 layer and SiO_2 layer



(a) Simulation transmittance curve of double layer antireflection film



(b) Transmittance of TiO_2-SiO_2/SiO_2 layer, glass substrate and single layer SiO_2 thin film

图 9　样品透过率曲线与模拟及玻璃基底、单层 SiO_2 增透膜透过率曲线的对比

Fig. 9　Transmittance curves comparison of TiO_2-SiO_2/SiO_2 layer, simulation result, glass substrate and single layer SiO_2 thin film

实际测试数值相比模拟数值稍低。同时，对比玻璃原片和传统的单层 SiO_2 减反薄膜可以发现，双层

复合 TiO_2-SiO_2/SiO_2 薄膜很大程度地提高了玻璃的透过率，并且在波长宽谱范围 380～1 100 nm 都具有明显的透过率提升效果，很好地满足了 CIGS 等太阳能电池组件对于光学宽谱增透的需要；此外可以看到在光学波长 380 nm 以下的紫外光区，复合薄膜的透过率相对较小，说明此时的薄膜具有防紫外特性，使得该种膜系在太阳能电池应用领域的优势更加突出，可以减弱紫外线对太阳能光伏组件封胶的老化作用。

3 结论

采用溶胶–凝胶法制备了具有 W 型减反特性的 TiO_2-SiO_2/SiO_2 复合薄膜，并分别调控了 TiO_2 及 TiO_2-SiO_2 混合介质薄膜折射率，探索了不同制备条件对 TiO_2 薄膜折射率的影响。得到如下结论：

1) pH 值主要影响 TiO_2 前驱体的水解速率，当 pH 值较大，即酸含量较小时，前驱体水解速率较快，此时水解中间体易发生脱水缩合形成聚合大分子，当酸含量增加，使得水解逐渐减缓时，体系络合物能够对水解中间体进行包覆从而减小形成的缩聚物分子大小，小分子的缩聚物聚集使得薄膜更加致密从而获得较大折射率薄膜。去离子水与钛酸丁酯物质的量比对最终薄膜折射率影响较小，相对缺水或富水对水解中间体的缩合起到促进或抑制作用，pH 值对前驱体水解速率的影响在体系反应中占据主导。

2) TiO_2 与 SiO_2 溶胶混合物质的量比约为 1.2:1.0 时获得可用于制备双层复合 W 型减反膜系底层的薄膜，其椭偏仪模拟折射率约为 1.68。

3) 制备了双层复合 TiO_2-SiO_2/SiO_2 减反薄膜，上层 SiO_2 与下层 TiO_2-SiO_2 混合介质膜厚度分别是 94 和 152 nm。该复合薄膜实现了光学宽谱波长 380～1 100 nm 范围的优良 W 型增透效果，其最高光学透过率达到约 97%。

参考文献:

[1] 窦雯雯, 牛玉超, 黄国威, 等. 酸碱复合催化溶胶–凝胶法制备SiO_2减反膜及膜性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 63–66.
DOU Wenwen, NIU Yuchao, HUANG Guowei, et al. Surf Technol (in Chinese), 2013, 42(1): 63–66.

[2] 靳瑞敏, 肖东岳, 苍利民, 等. 催化剂对制备SiO_2减反膜的影响[J]. 光子学报, 2010, 39(s1): 72–74.
JIN Ruimin, XIAO Dongyue. CANG Limin, et al. Acta Photon Sin (in Chinese), 2010, 39(s1): 72–74.

[3] 林健. 催化剂对正硅酸乙酯水解-聚合机理的影响[J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 363–369.
LIN Jian. J Inorg Mater (in Chinese), 1997, 12(3): 363–369.

[4] JIA G Y, JI Z H, WANG H N, et al. Preparation and properties of five-layer graded-refractive-index antireflection coating nanostructured by solid and hollow silica particles[J]. Thin Solid Films, 2017, 642: 174–181.

[5] MIZOSHITA N, ISHII M, KATO N, et al. Hierarchical nanoporous silica films for wear resistant antireflection coatings[J]. Appl Mater Interfaces, 2015, 7(34): 19424–19430.

[6] COOK K T, TETTEY K E, BUNCH R M, et al. One-step index-tunable antireflection coatings from aggregated silica nanoparticles[J]. ACS Appl Mater Interf, 2012, 4: 6426–6431.

[7] HA J W, PARK I J, LEE S B. Antireflection surfaces prepared from fluorinated latex particles[J]. Macromolecules, 2008, 41: 8800–8806.

[8] JOO W, KIM H J, KIM J K. Broadband antireflection coating covering from visible to near infrared wavelengths by using multilayered nanoporous block copolymer films[J]. Langmuir, 2010, 26(7): 5110–5114.

[9] LOUIS B, KRINS N, FAUSTINI M, et al. Understanding crystallization of anatase into binary SiO_2/TiO_2 sol–gel optical thin films: An *in situ* thermal ellipsometry analysis[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 3115–3122.

[10] 王建伍, 白宇辰, 姚微, 等. 具有自洁和耐磨功能SiO_2/TiO_2减反膜的制备与研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(7): 769–773.
WANG Jianwu, BAI Yuchen, YAO Wei, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2011, 26(7): 769–773.

[11] LI D Z, WAN D G, ZHU X L, et al. Broadband antireflection TiO_2-SiO_2 stack coatings with refractive-index-grade structure and their applications to Cu(In,Ga)Se_2 solar cells[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2014, 130: 505–512.

[12] LIU J J , HO W J, LEE Y Y, et al. Simulation and fabrication of SiO_2/graded-index TiO_2 antireflection coating for triple-junction GaAs solar cells by using the hybrid deposition process[J]. Thin Solid Films, 2014, 570: 585–590.

[13] LIEN S Y, WUU D S, YEH W C, et al. Tri-layer antireflection coatings (SiO_2/SiO_2-TiO_2/TiO_2) for silicon solar cells using a sol–gel technique[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2006, 90(16): 2710–2719.

[14] LIN Y S, LIEN S Y, WUU D S, et al. Improvement in performance of Si-based thin film solar cells with a nanocrystalline SiO_2-TiO_2 layer[J]. Thin Solid Films, 2014, 570: 200–203.

[15] LI J, LU Y H, LAN P J, et al. Design, preparation, and durability of TiO_2/SiO_2 and ZrO_2/SiO_2 double-layer antireflective coatings in crystalline silicon solar modules[J]. Sol Energy, 2013, 89: 134–142.

[16] LIN W S, ZHENG J X, YAN L H, et al. Sol–gel preparation of self-cleaning SiO_2-TiO_2/SiO_2-TiO_2 double-layer antireflective coating for solar glass[J]. Results Phys, 2018, 8: 532–536.

[17] WANG J D, GE J J, HOU H G, et al. Design and sol–gel preparation of SiO_2/TiO_2 and SiO_2/SnO_2/SiO_2-SnO_2 multilayer antireflective coatings[J]. Appl Surf Sci, 2017, 422: 970–974.

[18] WU J, WANG H N, BAO L, et al. Novel raspberry-like hollow SiO_2@TiO_2 nanocomposites with improved photocatalytic self-cleaning properties: Towards antireflective coatings[J]. Thin Solid Films, 2018, 651: 48–55.

[19] YU J G, SU Y R, CHEN B, et al. Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared *via* hydrothermal method[J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 258: 104–112.