

文章编号:1004-4213(2010)s1-0072- 3

催化剂对制备 SiO₂ 减反膜的影响

靳瑞敏^{1,2}, 肖东岳¹, 苍利民², 阎韬², 徐建军², 韩香菊²

(1 南阳理工学院 太阳能电池研究所, 河南 南阳 473004)

(2 安彩高科股份有限公司 博士后工作站, 河南 安阳 455000)

摘 要:以正硅酸乙酯 (TEOS) 为有机硅源, 乙醇为溶剂, NH₃ · H₂O 和 HCl 为催化剂, 采用溶胶-凝胶技术, 通过调节催化剂控制 SiO₂ 纳米颗粒尺度, 然后在玻璃上用旋涂法镀膜并对其进行热处理, 制备低折射率 SiO₂ 减反膜. 分别采用椭偏仪和扫描电镜对所制备减反膜的结构、物性进行研究, 研究不同性质和剂量的催化剂对薄膜结构、折射率的影响. 结果表明: 通过控制适量的碱酸催化剂可以制备出低折射率多孔结构的 SiO₂ 太阳能电池减反膜.

关键词:溶胶-凝胶; SiO₂ 减反膜; 催化剂; 薄膜结构

中图分类号: O484

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb201039s1.0072

0 引言

太阳能电池作为一种清洁能源正越来越受到人们的重视. 太阳能电池分为单晶硅、多晶硅和薄膜太阳能电池等. 目前, 主流的太阳能电池是晶硅电池, 没有封装成组件的单片太阳能电池因为易碎不具备实用性, 太阳能电池组件是由太阳能电池装玻璃挡板作为保护层组合而成, 太阳能电池转换效率的损失原因之一在于表面玻璃挡板对入射太阳光存在 10% 左右的反射损失, 因此减少表面阳光反射是提高太阳能电池转换效率的有效途径之一. 采用溶胶-凝胶法 (Sol-gel 法) 制备光学薄膜是一种新兴的镀膜工艺, 用溶胶-凝胶法制备的折射率可调 SiO₂ 增透薄膜具有高损伤阈值和优良的光学特性, 多孔 SiO₂ 薄膜具有密度低、折射率可调、介电常数低、热稳定性高等特性, 可应用于光学镀膜、传感器、过滤器以及集成电路和超声探测器等领域^[1]. 多孔 SiO₂ 薄膜因具有强的透光率和高热阻而成为理想的太阳能器件的首选材料^[2]. 由于应用前景广阔, 孔径分布介于 5~50 nm 的多孔 SiO₂ 薄膜的制备及性能表征的研究已成为材料界研究得热点之一^[3-10]. 溶胶凝胶法以其独特的优势成为薄膜制备中的热点. 醇盐水解过程可通过改变反应物组成 PH 值、催化剂、温度、湿度以及凝胶时间等反应参数来控制. 本文通过调节催化剂, 研究对 SiO₂ 溶胶折射率和薄膜表面结构的影响.

1 实验方法

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为有机硅源, 同一定量的水、乙醇混合, 选用乙醇为溶剂, 其溶胶总的摩尔比为 TEOS:去离子水:乙醇=1:2:8. 实验 1: 滴入 0.5 摩尔的盐酸, 在酸性条件下 pH=3, 充分搅拌. 实验 2: 滴入 0.06 摩尔氢氧化钠, 在碱性催化条件下充分搅拌, 溶液存放一定时间后形成可以用于镀膜的溶胶. 实验 3: 第一步, 滴入 0.06 摩尔氢氧化钠溶液, 在碱性催化条件下充分搅拌. 第二步, 20 分钟后加 0.5 摩尔盐酸溶液, 存放一定时间后形成可以用于镀膜的溶胶. 玻璃使用安彩高科股份有限公司生产的太阳能电池玻璃原片, 采用旋涂法镀制 SiO₂ 薄膜, 低速 300 转/分, 时间 18 秒, 高速 1350 转/分, 时间 30 秒; 然后进行热处理, 升温速度 1℃/分, 从室温升温 120℃ 保温 1 小时, 到 400℃ 保温 1 小时, 自然降到室温.

采用扫描电镜 (SEM) (QUANTA 2000) 和椭偏仪 (ALPHA_SE) 分别测量 SiO₂ 薄膜的颗粒微结构及大小、表面形貌和折射率.

2 实验结果及分析

图 1 所示为酸性催化薄膜的 SEM 表面形貌, 酸性催化条件下薄膜颗粒度小, 表面十分平整, 结构相对比较紧致. 图 2 为碱性催化条件下薄膜表面, 可见碱性条件下粗糙度高, 颗粒度较大, 并存在的微裂纹. 图 3 给出了碱酸两步法催化法薄膜的 SEM 照片. 对比图可见: 相对碱性催化薄膜而言, 经过两步

基金项目: 国家高技术产业计划项目 (No. 发改办高技 072490) 和河南省基础与前沿基础研究项目 (No. 072300410310) 资助

第一作者: 靳瑞敏 (1967-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为多晶硅太阳能电池. Email: jinruimin2004@163.com

收稿日期: 2010-12-24; 修回日期: 2011-03-07

催化薄膜的表面既有碱性催化薄膜颗粒大的特点,又有大团簇之间的联系的特点,说明酸碱二步法配得的溶胶附着性好,前驱物稳定,经过热处理以后得到的薄膜也不容易开裂。椭偏仪测试结果显示:酸性催化条件下、碱性催化条件下和酸碱两步催化条件下薄膜折射率分别为 1.455、1.273 和 1.395。

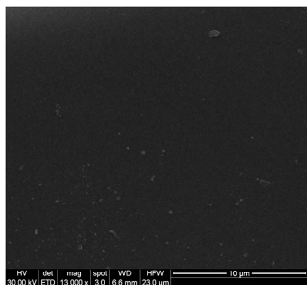


图1 酸性条件下 SiO₂ 薄膜表面微观形貌
Fig.1 Surface micromorphology of SiO₂ film of alkali acidic catalytic agent

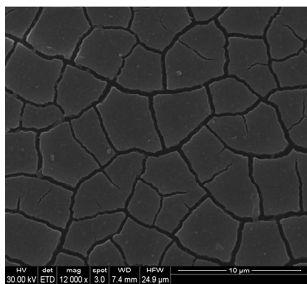


图2 碱性条件下 SiO₂ 薄膜表面微观形貌
Fig.2 Surface micromorphology of SiO₂ film of alkali catalytic agent

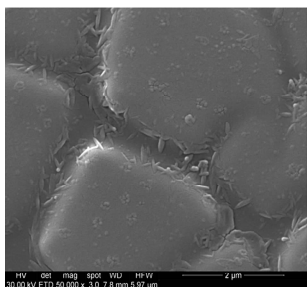


图3 碱性酸性条件下 SiO₂ 薄膜表面微观形貌
Fig.3 Surface micromorphology of SiO₂ film of alkali and acidic catalytic agent

在酸性催化条件下,前驱体水解速度快于缩聚速度,溶胶中形成聚合物形式的 Si-O-Si 链状结构网络;在碱性催化条件下,前驱体缩聚速度快于水解速度,溶胶中主要以无定型的 SiO₂ 颗粒组成的团簇为主;对两步催化溶胶而言,碱性催化剂得到的颗粒溶胶在加入酸性溶液后,在酸性介质中的水解、缩聚反应使胶体颗粒带有大量的-OH 基团,它与碱性溶胶中的 SiO₂ 颗粒网络中的-OH 基团结合成氢键,进一步脱水形成一定的硅氧键将颗粒紧紧连接在一起,可见酸性溶液在溶胶中起到了粘剂的作用,使在碱性催化条件下形成的 SiO₂ 颗粒能结合在一起

形成一个更加紧密完整的凝胶网络结构。

3 结论

从催化的方面来看,酸性催化条件下薄膜颗粒度小,表面十分平整,结构相对比较紧致。碱性催化条件下薄膜表面,可见碱性条件下粗糙度高,颗粒度较大,并存在微裂纹。经过两步催化薄膜的表面既有碱性催化薄膜颗粒大的特点,又有大团簇之间的联系的特点。

参考文献

- [1] HURBESH L W, POCO J E. Thin aero gel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications[J]. *Jouranal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **188**: 46-53.
- [2] CHU L, ANDERSON M A. Micro porous silica membranes deposited on porous supports by filtration [J]. *Membrane*, 1996, **110**: 11-149.
- [3] ZHAO Dong-yuan, FENG Jiang-lin, HUO Qi-sheng. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Soience*, 1998, **279**: 548-552.
- [4] BALLIF C, DICKER J, BORCHERT D, et al. Solar glass with industrial porous SiO₂ antireflection coating: measurements of photovoltaic module properties improvement and modeling of yearly energy yield gain[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **82**(3): 331-344.
- [5] BOSTROM T K, WACKLGARD E, WEATIN G. Antireflection coating for solution-chemically derived nickelalunina solar absorbers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **84**(1-4): 183-191.
- [6] SHEN Ju, XIN Zhi-yong, OU-YANG Ling, et al. Scratch-resistant SiO₂ antireflective coatings prepared by dip coating method[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, **29**(Suppl. 1): 180-184.
沈军, 谢志勇, 欧阳玲, 等. 提拉法制备耐刮擦 SiO₂ 减反膜[J]. 武汉理工大学学报, 2007, **29**(Suppl. 1): 180-184.
- [7] WANG Xiao-dong, SHEN Jun, XIE Zhi-yong, et al. Preparation of two-layer hi-strength antireflective coatings used in solar glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **8**, 36(8): 847-880.
王晓栋, 沈军, 谢志勇, 等. 太阳能玻璃表面高强度双层减反膜制备研究[J]. 光子学报, 2009, **38**(10): 2501-2505.
- [8] CAO Bao-sheng, SUN Yi, GUAN Quan-yin. Upconversion emissions of Er³⁺-doped Yb₂Ti₂O₇ powders by sol-gel method [J]. *Acta Photonica Sinica*. 2011, **40**(1): 64-67.
曹保胜, 孙翼, 关全寅. Sol-gel 法制备 Er³⁺ 掺杂 Yb₂Ti₂O₇ 粉末上 转换发光特性研究[J]. 光子学报, 2011, **40**(1): 64-67.
- [9] LIU Xiao-lin, ZHANG Wei-qing, TANG yong-xing, et al. Preparation of silica antireflective coatings by raise process[J]. *Acta Photonica Sinica*, 1998, **27**(1): 29-33.
刘晓林, 张伟清, 唐永兴, 等. 溶胶凝胶工艺提拉法制备二氧化硅增透膜[J]. 光子学报, 1998, **27**(1): 29-33.
- [10] KESMEZ O C, AMURLU H E, BURUNKAYA E, et al. Preparation of antireflective SiO₂ nanometric films[J]. *Ceram Int*, 2010, **36**: 391-394.

Effect of Catalytic Agent on Fabricating SiO₂ Thin Film

JIN Rui-min^{1,2}, XIAO Dong-yue¹, CANG Li-min², YAN Tao², XU Jian-jun², HAN Xiang-ju²

(1 *Institute of Solar Cell, Nanyang Institute of Technology, Nanyang, Henan 473004, China*)

(2 *Postdoctoral workstation Ancai Hi-Tech Co., Ltd., Anyang, Henan 455000, China*)

Abstract: Based on TEOS system and sol-gel process, using solvent alcohol together with catalysts, the microstructure of SiO₂ particles in the sol was exactly controlled. Silica coatings were prepared on glass and annealed. The films were characterized by ellipsometer and scanning electronic microscope respectively, the effect of Catalytic agent was investigated, the experimental results show that adjusting catalytic agent can effectively effect the structure of SiO₂ thin film.

Key words: Sol-gel process; Silica film; Catalytic agent; Structure of film