

文章编号: 1000-324X(2019)05-0515-06

DOI: 10.15541/jim20180302

## 锑掺杂氧化锡薄膜的制备及其对硅基太阳能电池工作温度的影响

李策<sup>1</sup>, 陈爽<sup>2</sup>, 高蕊谦伶<sup>2</sup>, 李然<sup>2</sup>, 侯成义<sup>2</sup>,  
王宏志<sup>2</sup>, 谢华清<sup>3</sup>, 张青红<sup>2</sup>

(1. 东华大学 机械工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 3. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209)

**摘要:** 硅基太阳能电池占据着光伏发电的最大份额,但是在阳光下其工作温度过高会降低电池效率和功率输出,因此降低硅基太阳能电池在阳光下的工作温度具有重要意义。本研究以氯化亚锡和三氯化锑为原料,通过简单的溶胶-凝胶法制备锑掺杂氧化锡(ATO)薄膜,将其作为硅电池盖板,研究了锑(Sb)掺杂量和薄膜厚度对薄膜红外阻隔性能和硅电池降温性能的影响。研究表明,ATO薄膜的红外遮蔽性能随薄膜厚度增加而提高,但可见光透过率随之降低。用AM1.5太阳光持续照射30 min后,使用旋涂1~4层ATO薄膜盖板的硅电池温度比使用普通玻璃盖板的电池最大降低2.7 °C,晶硅电池效率可以保持在10.79%以上。此外,使用10mol%锑掺杂的3层ATO薄膜盖板的硅电池在连续光照30 min后,温度比使用普通玻璃盖板最大降低1.5 °C,效率提高了0.43%。

**关键词:** 锑掺杂氧化锡; 红外阻隔薄膜; 降温; 硅基太阳能电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Sb-doped Tin Oxide Thin Film: Preparation and Effect on Cooling Silicon Solar Cells

LI Ce<sup>1</sup>, CHEN Shuang<sup>2</sup>, GAO Rui-Qian-Ling<sup>2</sup>, LI Ran<sup>2</sup>, HOU Cheng-Yi<sup>2</sup>,  
WANG Hong-Zhi<sup>2</sup>, XIE Hua-Qing<sup>3</sup>, ZHANG Qing-Hong<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. College of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

**Abstract:** Silicon-based solar cells occupy the largest share of photovoltaic industry, but their efficiency decreases due to the high operating temperatures under sunlight, which reduces their power output. Thus, cooling the silicon based solar cells under irradiation is very important. In this study, Sb-doped tin oxide ATO thin films, working as the cover plate of silicon-based solar cells, were deposited on glass substrates by Sol-Gel spin-coating method, with  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SbCl}_3$  as raw materials. Influence of Sb doping and film thickness on the heat shielding property and the performance of solar cells were investigated. As a result, the shielding performance of the ATO films was improved with the increase of the thickness, while its transmittance reduces with the increase of the thickness. Compared with

收稿日期: 2018-07-02; 收到修改稿日期: 2018-12-19

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金自由探索项目(18D110308); 上海市自然科学基金(15ZR1401200); 上海市优秀学术带头人(16XD1400100); 国家自然科学基金(51590902)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (18D110308); Shanghai Natural Science Foundation (15ZR1401200); STC of Shanghai (16XD1400100); National Natural Science Foundation of China (51590902)

作者简介: 李策(1990-), 男, 实验师. E-mail: ce\_li@dhu.edu.cn

通讯作者: 张青红, 教授. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn

ordinary glass cells, temperature of solar cells with spin-coated ATO thin films of 1 to 4 layers decreases by 2.7 °C, and their efficiency keeps over 10.79% after being irradiated by AM1.5 solar simulator for 30 min. What's more, the ATO doped with 10mol% Sb performs the best thermal insulation. Efficiency of silicon solar cell covered with 10mol% Sb-doped ATO film increases by 0.43% as compared with blank after being irradiated by solar simulator for 30 min.

**Key words:** Sb-doped tin oxide; infrared shielding films; cooling; silicon solar cell

目前, 硅基太阳能电池在光伏行业中已得到大量应用<sup>[1]</sup>, 但是在太阳光的不断照射下, 硅太阳能电池的表面温度会急剧升高, 工作温度每升高 1 °C 就会导致电池的转换效率降低约 0.45%<sup>[2]</sup>。因此, 降低太阳能电池的表面温度对于保持高的电池转换效率至关重要<sup>[3]</sup>。

现阶段用来冷却太阳能电池的方法大多是通过热交换进行散热, 包括热管冷却<sup>[4-5]</sup>、主动冷却(通过喷洒水)<sup>[6-7]</sup>和液体浸没冷却<sup>[8-9]</sup>等, 但它们的冷却效果取决于传热面积和风速, 或者抽水所用的水量和附加功率等, 且冷却工艺复杂。

为了更有效地降低器件温度, 研究人员利用光子晶体结构辐射冷却来给太阳能电池降温, 即通过电子束光刻技术等在超薄石英玻璃上蚀刻出周期性的锥形或圆柱型等光子晶体结构, 并使用该透明覆盖层对电池进行冷却<sup>[10-11]</sup>。但是该方法制备成本过高, 规模化制备困难, 限制了其在太阳能电池中的应用。

锑掺杂氧化锡(ATO)以其可见光区透光性高以及红外遮蔽性强等特性<sup>[12-14]</sup>, 常被用于节能领域, 并且 ATO 的化学稳定性好, 制备成本低, 尤其适用于大面积盖板玻璃。本工作通过溶胶-凝胶法和旋涂技术制备 ATO 膜, 研究了厚度和 Sb 掺杂量对 ATO 薄膜的红外屏蔽性能和硅基太阳能电池冷却效果的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 ATO 薄膜制备

将 11.28 g(0.05 mol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解在 200 mL 乙醇中, 倒入三口烧瓶内, 在 80 °C 下回流并充分搅拌 4 h。然后将不同量的  $\text{SbCl}_3$  作为掺杂剂加入到溶液中, 在 80 °C 下继续搅拌回流 4 h 后, 再将所得溶液在空气中蒸发至 80 mL, 得到 ATO 透明胶体, 最后在 30 °C 下陈化 48 h。

将载玻片切割成 2.5 cm×2.5 cm 大小, 分别使用表面活性剂、去离子水、乙醇和丙酮进行超声洗涤。采用旋涂技术以 3000 r/min 的转速将 ATO 胶体沉积在干净的玻璃基底上, 随后将薄膜置于烘箱中,

150 °C 干燥 15 min。重复上述步骤以增加膜厚度(重複 1 次为 1 层)。最后, 将样品放入 500 °C 马弗炉中加热 30 min。

### 1.2 样品表征及性能测试

利用透射电子显微镜(TEM) (型号 JEM-2100F JEOL, Tokyo, Japan) 表征 ATO 胶体中的一次粒子的形貌。通过 X 射线衍射(XRD, Model D/Max-2550, Rigaku, Tokyo, Japan) 测定 ATO 前体溶胶(在 60 °C 下干燥并磨成粉末) 和 ATO 薄膜的晶体结构。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800, Tokyo, Japan) 观察 ATO 薄膜的形貌结构。通过紫外可见近红外光谱仪(Shimadzu UV-3600, Tokyo, Japan) 表征薄膜在 300~2500 nm 内的透过率。使用红外测温仪(Optris LS LT) 表征硅基太阳能电池在光照 30 min 内的温度变化。使用装有 300 W 氙灯的太阳能模拟器(型号 96160 Newport Co., USA) 作为光源, 利用美国 NREL 的标准硅太阳能电池校准光强度。硅基太阳能电池的光电流密度-电压( $J-V$ ) 曲线使用 Keithley 2400 数字源表来测量, 从  $J-V$  特性曲线计算出光电转换效率( $\eta = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF / P_{in} \times 100\%)$ )。多晶硅太阳能电池片(20 mm×20 mm)由上海太阳能研究中心提供。

## 2 结果与讨论

### 2.1 旋涂次数的影响

如图 1(a) 所示, ATO 吸收了太阳光中的红外光, 因此它可作为有效的红外隔热涂层来防止硅太阳能电池的温升。图 1(b) 给出了制备 ATO 薄膜的流程图, 通过溶胶-凝胶法和旋涂技术来制备 ATO 膜。图 1(c) 为溶胶的透射电子显微镜(TEM)照片, 从图中可知其一次粒子大小约为 10 nm。由 XRD (图 1(d)) 可知, 干溶胶未出现衍射峰, 说明一次粒子的结晶度差或者为非晶结构。

为了研究不同层数 ATO (10mol%) 薄膜烧结后的晶相, 使用 XRD 对其进行了表征。如图 1(d) 所示, 薄膜的衍射强度随着旋涂次数的增加而增大。薄膜层数增加, 意味着玻璃上沉积的 ATO 增多, 从而使 XRD

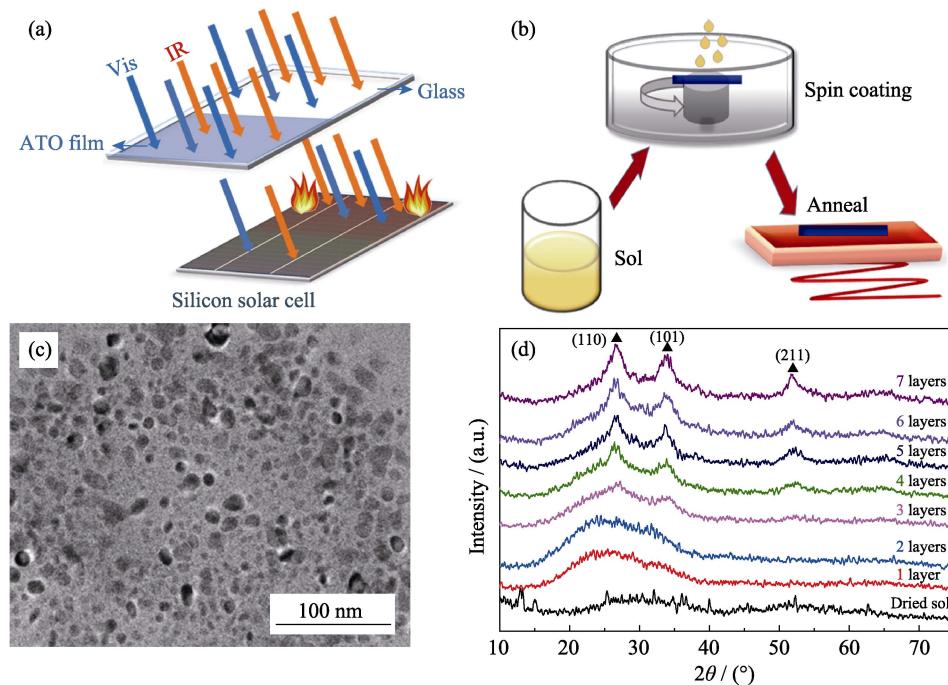


图 1 (a)ATO 薄膜的隔热原理, (b)ATO 薄膜的制备示意图, (c)溶胶的 TEM 照片以及(d)ATO 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 (a) Heat insulation principles of ATO thin films, (b) deposition schematic of ATO thin films,  
(c) TEM image of ATO sol, and (d) XRD patterns of sol and ATO thin films with different layers

中(110)、(101)和(211)的衍射峰也逐渐尖锐化。对照标准卡片, XRD 只检测出四方金红石型  $\text{SnO}_2$  的衍射峰, 没有发现其他杂质相。

为了研究不同旋涂次数 ATO 薄膜的形貌, 使用场发射扫描电子显微镜对其进行观察。从图 2 可看出, 载玻片被超细 ATO 纳米颗粒完全涂覆, 薄膜表面平整均匀, 这与 ATO 薄膜截面 FESEM 照片的观察结果一致。根据截面图可知, 旋涂 2、3、5 和 7 次 ATO 膜厚分别为 280.5、420.1、659.5 和 952.2 nm, 如图 2(a~d)所示, 说明单次薄膜的厚度约为 140 nm。

旋涂不同层数 ATO 薄膜的光学性能如图 3 所示, 当薄膜厚度增加时, 薄膜可见光区透过率有所降低, 这是由 ATO 粒子的光散射效应造成的, 膜层越厚, 散射粒子也越多, 散射作用就更强。ATO 的特征蓝色也会影响到可见光区域的透过率<sup>[12,15]</sup>, 但所有的 ATO 薄膜均具有较高的可见光透过率, 旋涂 3 次薄膜的可见光平均透过率仍可达 90%。另一方面, 薄膜在近红外范围内的透射率也随着旋涂次数的增加而减小, 旋涂 7 次的近红外透光率仅为 25%左右。这是由于 ATO 晶格内存在自由载流子, 在近红外范围内, 自由载流子的吸收作用导致其红外光区透射率降低<sup>[12]</sup>。根据 Drude 理论, 自由电子数会影响到 ATO 的红外吸收强度<sup>[16]</sup>。式(1)中,  $N$  为电荷载流子密度,  $\alpha$  为 n 型半导体中自由电子吸收系数,  $e$  为电子

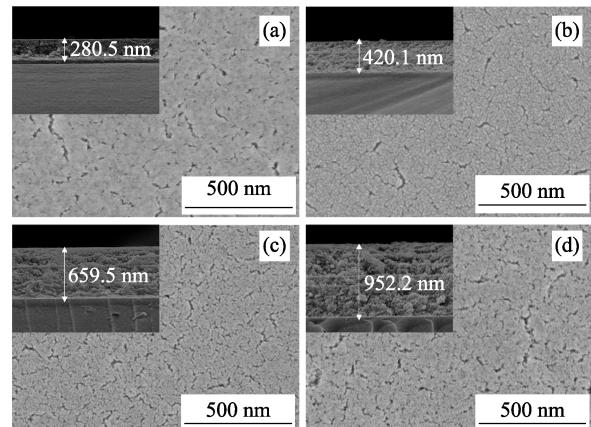


图 2 10mol% Sb 的 ATO 溶胶的旋涂(a)2 次、(b)3 次、(c)5 次和(d)7 次 ATO 薄膜的 FESEM 照片  
Fig. 2 FESEM images of 10mol% ATO thin film with (a) 2 layers, (b) 3 layers, (c) 5 layers, and (d) 7 layer

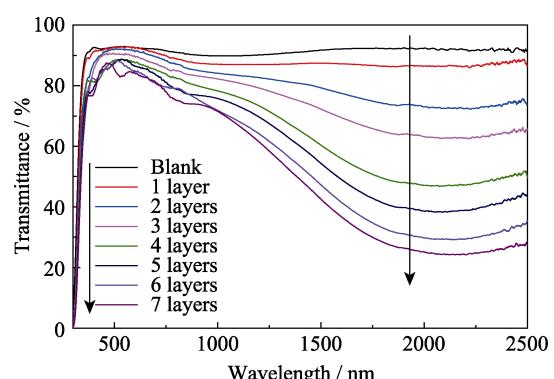


图 3 旋涂不同次数所得 ATO 薄膜透过光谱图  
Fig. 3 Optical transmission spectra of ATO films with different layers

电荷,  $m_e$ 是电子的有效质量,  $\epsilon_0$ 是真空介电常数,  $\tau$ 是自由电子的弛豫时间,  $n$ 是未掺杂半导体的折射率,  $c$ 是光速,  $\omega$ 是频率。随着旋涂次数增多, Sb含量增加造成ATO电荷载流子密度的增加, 从而对近红外的吸收增加, 因此, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的近红外吸收增强。

$$\alpha = \frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0 n c \tau \omega^2} \quad (1)$$

为了表征ATO薄膜的红外屏蔽能力以及硅太阳能电池的冷却效果及光伏性能的影响, 实验使用太阳光模拟器作为光源, 将红外测温仪与硅基太阳能电池的背面相连以动态记录温度变化, 在室温条件下, 连续照射30 min测量太阳能电池的温度和光电转换效率变化。

图4(a)为太阳能电池在光照30 min内的温度-时间曲线, 从图可知, ATO可以有效地降低太阳能电池的温升, 而且薄膜的厚度对降低太阳能电池的温度起着关键作用。与使用普通玻璃的电池相比, 旋涂ATO可使太阳能电池的温度最高降低2.7 °C, 平均降低1.9 °C, 这结果与ATO膜在300~2500 nm处的透射光谱图相对应(见图3), 红外透过率降低意味着到达太阳能电池表面的红外线减少, 从而减少电池的温升。

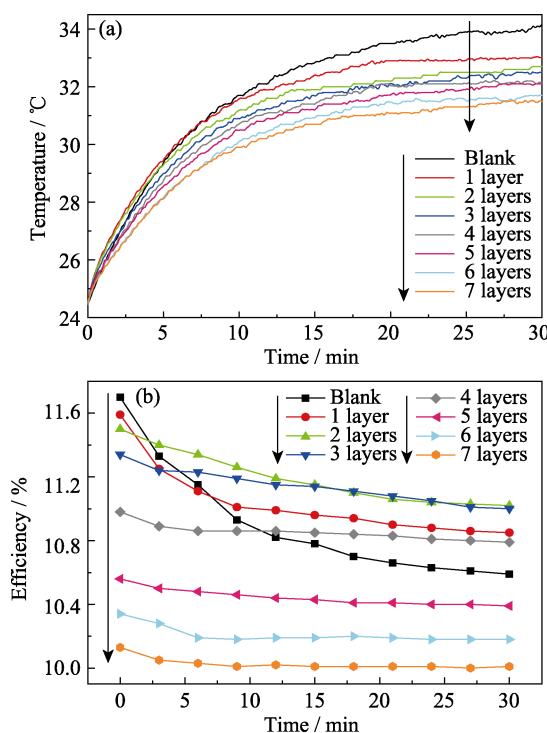


图4 不同ATO涂层硅基太阳能电池在光照30 min内的(a)温度-时间曲线和(b)效率-时间曲线

Fig. 4 (a) Temperature-time curves and (b) efficiency-time curves of the silicon solar cell with different ATO layers irradiated by solar simulator within 30 min

图4(b)为涂敷不同层数ATO的硅太阳能电池在光照30 min内的效率-时间曲线。在太阳光模拟器连续照射30 min后, 使用普通玻璃的电池效率值为10.59%, 采用旋涂1、2、3、4次ATO薄膜的盖板玻璃时, 太阳能电池在光照30 min后效率仍在10.79%以上。另外, 由效率-时间曲线可知, 太阳能电池的初始效率随着膜厚的增加而降低, 这是由于ATO在可见光及近红外范围内的透射率有所下降所致。综合分析可知, ATO薄膜的透光性和红外遮蔽性会同时影响硅基太阳能电池的性能, 平衡两者的作用显得尤为重要。

## 2.2 Sb掺杂量的影响

为了研究Sb掺杂浓度对ATO薄膜晶体结构的影响, 通过旋涂制备了Sb掺杂量分别为5 mol%、10 mol%和15 mol%的3层ATO薄膜。如图5所示, 所有ATO薄膜均显示四方金红石SnO<sub>2</sub>结构特征, 随着Sb含量的增加, ATO并没有发生结构变化, 这意味着Sb离子是通过取代Sn离子进入SnO<sub>2</sub>晶格的。除此之外, 衍射峰半高宽(FWHM)随着Sb掺杂量的增加而增大, 说明随着Sb掺杂量的增加, ATO的晶体尺寸有所减小。

图6(a)为不同Sb掺杂量ATO薄膜的透过率谱图, 从图中可知, 10 mol% Sb掺杂ATO薄膜的光学性能最好, 与其他Sb掺杂的ATO相比, 10 mol% Sb掺杂的ATO显示出更好的红外屏蔽效果。文献[17-19]研究也证实10% Sb掺杂ATO的红外屏蔽性能最佳。ATO结构中Sb存在有+3和+5两种价态, 其中Sb<sup>3+</sup>会捕获电子, 减少Sb<sup>5+</sup>贡献的电荷载流子数量, 从而减弱红外屏蔽效果。图7为不同Sb掺杂量ATO薄膜中Sb 3d的XPS图谱, Sb 3d<sub>5/2</sub>峰可由两个分别在531.90 eV(Sb<sup>5+</sup>)和530.28 eV(Sb<sup>3+</sup>)附近的对称高斯曲线拟合而成<sup>[17]</sup>。当Sb掺杂量为5 mol%时, Sb<sup>5+</sup>和Sb<sup>3+</sup>峰的面积比为0.65:1; 当Sb掺杂量为10 mol%

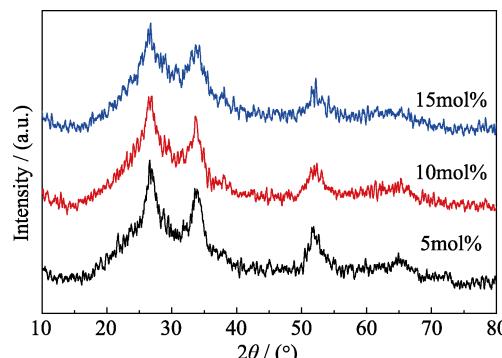


图5 不同Sb掺杂量ATO薄膜的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of ATO films doped with different nominal Sb

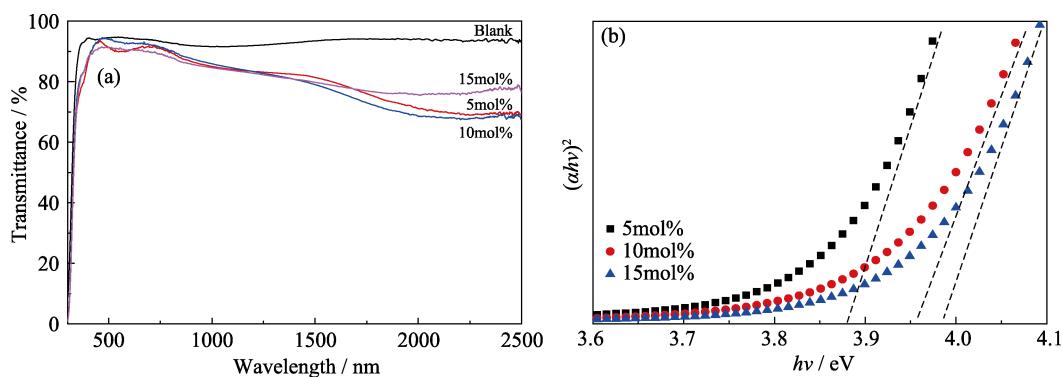


图 6 不同 Sb 掺杂量 ATO 薄膜的透过率图谱(a)和 Tauc 关系曲线(b)

Fig. 6 (a) Optical transmission spectra and (b) Tauc plots of the  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  curves of ATO films doped with different Sb contents

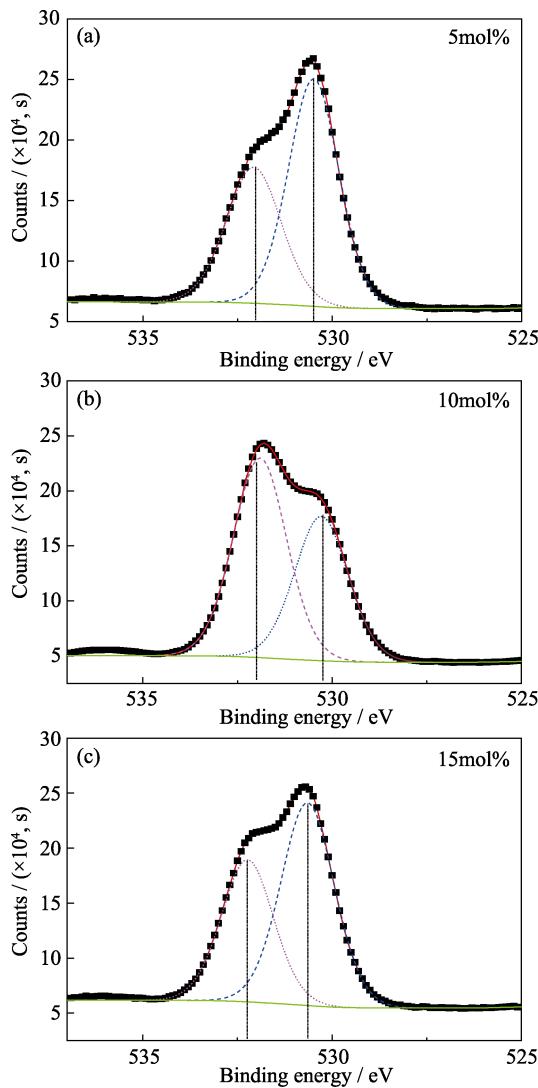


图 7 不同 Sb 掺杂量 ATO 薄膜中 Sb 3d 高分辨 XPS 图谱  
Fig. 7 XPS spectra of ATO films doped with different Sb contents

时, Sb<sup>5+</sup>和 Sb<sup>3+</sup>峰的面积比为 1.37 : 1, Sb<sup>5+</sup>离子占比更高; 而当 Sb 掺杂量为 15mol% 时, Sb<sup>5+</sup>和 Sb<sup>3+</sup>峰的面积比又降低至 0.68 : 1, Sb<sup>3+</sup>数量增多。由此可见, 正是由于 Sb<sup>5+</sup>占比增加导致 10mol% Sb 掺杂量 ATO

薄膜红外屏蔽性能提高。

薄膜的光学带隙( $E_g$ )可由透射光谱估算, 如下所示<sup>[20]</sup>:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

式(2)中  $A$  是常数,  $h\nu$  是光子能量,  $\alpha$  是吸收系数, 由于 ATO 为直接带隙半导体,  $n$  为常数( $n=1/2$ )。通过将图的线性区域外推到零吸收来估算直接带隙, 如图 6(b)所示, 随着 Sb 掺杂量的增加, ATO 薄膜表现出更宽的带隙(3.88~3.98 eV)。

图 8(a)显示了硅基太阳能电池在光照 30 min 内

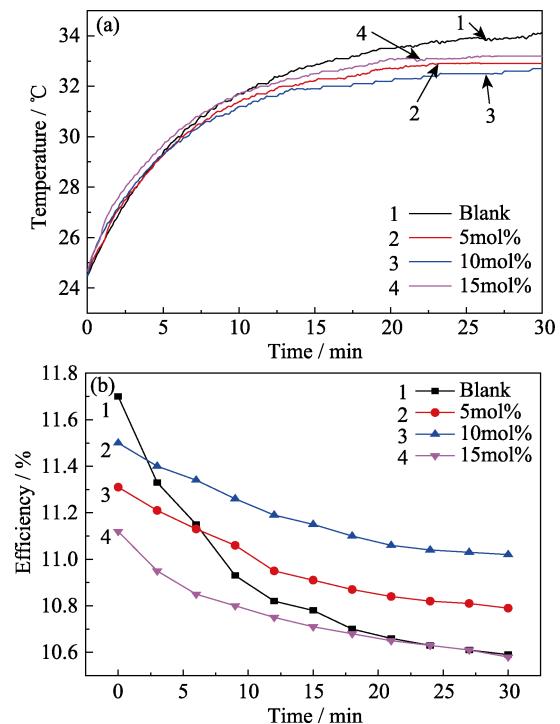


图 8 不同 Sb 掺杂量的 3 层 ATO 涂层硅基太阳能电池在光照 30 min 内的温度-时间曲线(a)和效率-时间曲线(b)

Fig. 8 (a) Temperature-time curves and (b) efficiency-time curves of the silicon solar cell with three ATO layers doped with different Sb contents and irradiated by solar simulator within 30 min

的温度–时间曲线,结果显示,使用3层10mol% Sb掺杂ATO薄膜的太阳能电池温度要比使用普通玻璃最大降低1.5℃。图8(b)为硅基太阳能电池在光照30 min内的效率–时间曲线,结果显示,使用3层10mol% Sb掺杂ATO薄膜的硅基太阳能电池性能最佳,光照30 min后电池的效率比普通玻璃提高了0.43%,这与ATO的透过率(图6(a))和太阳能电池温度–时间曲线(图8(a))结果相符。

### 3 结论

以金属盐 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SbCl}_3$ 为前驱体,80℃回流得到透明性好的非晶ATO胶体,采用简单的溶胶–凝胶旋涂法制备了ATO薄膜,经过500℃烧结得到四方晶相的ATO薄膜。研究表明,薄膜厚度和Sb掺杂浓度对ATO薄膜红外屏蔽性能,以及对硅太阳电池冷却效果和效率有明显影响。随着ATO薄膜厚度增加,ATO的红外屏蔽效果增强,对硅基太阳能电池降温效果提高,但同时可见和红外光的透射率降低又降低了电池的初始效率。AM1.5太阳光连续照射30 min后,3层10mol%锑掺杂ATO薄膜具有最优的红外屏蔽与降温效果,最大降温可达1.5℃,效率比普通玻璃盖板的太阳能电池提高了0.43%。具有优良的光学和红外屏蔽性能的ATO薄膜为实现硅太阳电池冷却和保持效率提供了一种新的方法。

### 参考文献:

- [1] GUO R, HUANG H, CHEN X, et al. Recent advances of optical and electrical simulations in plasmonic silicon-based thin solar cell. *Electronic Components and Materials*, 2014, **33**(2): 10–15.
- [2] SKOPLAKI E, PALYVOS J. On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: a review of efficiency/power correlations. *Sol. Energy*, 2009, **83**(5): 614–624.
- [3] ZHANG C, LI Y, LI X, et al. Research on cooling technology for solar photovoltaic cells. *Building Energy & Environment*, 2017, **36**(10): 85–87.
- [4] AKBARZADEH A, WADOWSKI T. Heat pipe-based cooling systems for photovoltaic cells under concentrated solar radiation. *Appl. Therm. Eng.*, 1996, **16**(1): 81–87.
- [5] TANG X, QUAN Z, ZHAO Y. Experimental investigation of solar panel cooling by a novel micro heat pipe array. *Energy Power Eng.*, 2010, **10**: 171–174.
- [6] ABDOLZADEH M, AMERI M. Improving the effectiveness of a photovoltaic water pumping system by spraying water over the front of photovoltaic cells. *Renew Energy*, 2009, **34**(1): 91–96.
- [7] KRAUTER S. Increased electrical yield via water flow over the front of photovoltaic panels. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, **82**(1/2): 131–137.
- [8] WANG Y, FANG Z, ZHU L, et al. The performance of silicon solar cells operated in liquids. *Appl. Energy*, 2009, **86**(7/8): 1037–1042.
- [9] HAN X, WANG Y, ZHU L. Electrical and thermal performance of silicon concentrator solar cells immersed in dielectric liquids. *Appl. Energy*, 2011, **88**(12): 4481–4489.
- [10] ZHU L, RAMAN A, WANG K, et al. Radiative cooling of solar cells. *Optica*, 2014, **1**(1): 32–38.
- [11] ZHU L, RAMAN A, FAN S. Radiative cooling of solar absorbers using a visibly transparent photonic crystal thermal blackbody. *PNAS*, 2015, **112**(40): 12282–12287.
- [12] ABENDROTH T, SCHUMM B, ALAJLAN A, et al. Optical and thermal properties of transparent infrared blocking antimony doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2017, **624**(28): 152–159.
- [13] WU K, XIANG S, ZHI W, et al. Preparation and characterization of UV curable waterborne poly(urethane-acrylate)/antimony doped tin oxide thermal insulation coatings by Sol-Gel process. *Prog. Org. Coat.*, 2017, **113**: 39–46.
- [14] LI S, ZHU P, ZHAO T, et al. Optical, electrical, and thermal insulation properties of antimony doped tin oxide nanoparticles prepared by frozen gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, **70**(3): 366–370.
- [15] NÜTZ T, FELDE U, HAASE M. Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles: blue-colored colloids of n-doped  $\text{SnO}_2$ : Sb. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**: 12142–12150.
- [16] XU J, LI L, WANG S, et al. Influence of Sb doping on the structural and optical properties of tin oxide nanocrystals. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, **15**(17): 3296–3300.
- [17] LI N, MENG Q, ZHANG N. Dispersion stabilization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles used for energy-efficient glass coating. *Particuology*, 2014, **17**: 49–53.
- [18] WANG L, HANG J, SHI L, et al. Preparation and characterization of NIR cutoff antimony doped tin oxide/hybrid silica coatings. *Mater. Lett.*, 2012, **87**(4114): 35–38.
- [19] MEI S, MA W, ZHANG G, et al. Transparent ATO/epoxy nanocomposite coating with excellent thermal insulation property. *Micro Nano Lett.*, 2012, **7**(1): 12–14.
- [20] FALLAH H, GHASEMI H, HASSANZADEH A, et al. The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ITO films prepared by e-beam evaporation. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**(3): 487–496.