

仿生聚二甲基硅氧烷/ZnO 纳米棒阵列微纳复合结构薄膜的制备及其光电转换

任昕瑜¹, 叶天弘¹, 侯达¹, 孙旭飞², 陈迪春³,
陶龙晨¹, 李保君⁴, 孔丁峰⁴, 郑灵灵¹, 云大钦^{1*}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005; 3. 中船重工第七二五研究所厦门材料研究院, 福建 厦门 361006; 4. 三棵树(上海)新材料研究有限公司, 福建省建筑涂料企业重点实验室, 福建 莆田 351100)

摘要: [目的] 针对减反射薄膜存在制备耗时长、成本昂贵、微纳结构工艺复杂等问题, 研发一种成本低廉、操作简便且模板易得的微纳复合结构减反射薄膜。[方法] 采用生物模板法以山茶花花瓣为主模制备仿生减反射薄膜, 并利用低温水热合成技术在减反射薄膜表面上生长氧化锌纳米棒阵列(ZnO NRAs), 制备出具有微纳复合结构的仿生聚二甲基硅氧烷(PDMS)/ZnO NRAs 薄膜。通过控制水热生长时间获得不同微纳复合结构的减反射薄膜, 并将其作为减反射层应用于有机太阳能电池。[结果] 生长时间为 10 min 的仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜的平均反射率为 4.52%, 可使有机太阳能电池的平均短路电流密度从玻璃基底的 13.66 mA/cm² 增至 14.75 mA/cm², 平均光电转换效率则从 8.26% 提高到 9.03%; 此外, 其表面水接触角为 153.3°, 具有超疏水性和自清洁功能。[结论] 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜不仅可以提高光伏电池的光电转换效率, 还能够提高光伏器件的长期稳定性和可维护性, 这将为新型减反射薄膜的设计和制备提供新的思路和途径。

关键词: 微纳复合结构; 氧化锌纳米棒阵列; 减反射膜; 有机太阳能电池

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)05-0798-11

Preparation of thin films of bionic polydimethylsiloxane/ZnO nanorod arrays micro-nano composite structures and their photovoltaic conversion

REN Xinyu¹, YE Tianhong¹, HOU Da¹, SUN Xuifei², CHEN Dichun³,

TAO Longchen¹, LI Baojun⁴, KONG Dingfeng⁴, ZHENG Lingling¹, YUN Daqin^{1*}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Xiamen Research Institute of Materials, China Shipbuilding Industry Corporation (CSIC) 725 Research Institute, Xiamen 361006, China; 4. Sankeshu (Shanghai) New Material Research Co., Ltd., Key Laboratory of Architectural Coatings Enterprises in Fujian Province, Putian 351100, China)

Abstract: [Objective] Photovoltaic technology is regarded as one of the most sustainable and renewable energy generation technologies. Photovoltaic technology, in turn, is centered on solar cells. As a photovoltaic device, the core mechanism of the solar cell is to convert light energy into electricity by utilizing the photochemical and photovoltaic effects. Therefore, in the application of solar cells, it is crucial to improve their absorption of light energy and reduce efficiency losses. A variety of different optical structures have

收稿日期: 2024-03-28 录用日期: 2024-06-11

基金项目: 厦门市自然科学基金(3502Z20227175, 3502Z20227005)

*通信作者: dqyun@xmu.edu.cn

引文格式: 任昕瑜, 叶天弘, 侯达, 等. 仿生聚二甲基硅氧烷/ZnO 纳米棒阵列微纳复合结构薄膜的制备及其光电转换[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(5): 798-808.

Citation: REN X Y, YE T H, HOU D, et al. Preparation of thin films of bionic polydimethylsiloxane/ZnO nanorod arrays micro-nano composite structures and their photovoltaic conversion[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(5): 798-808. (in Chinese)



been designed to improve the light harvesting performance of solar cells, including antireflective films, light-trapping structures, and light-trapping techniques. In particular, antireflective structures have received extensive attention and research as one of the most important methods for improving light absorption efficiency and reducing reflection loss of solar cells. However, the use of photolithography, laser processing and other methods to prepare antireflective films usually requires complex template preparation processes and expensive instruments, which makes it difficult to achieve cost-effectiveness in such a complex and costly preparation process. Aiming at the problems of time-consuming and expensive preparation of antireflective films and the complexity of micro-nano structuring processes, a low-cost and easy-to-operate micro-nano structuring method is being developed to meet the needs of photovoltaic device applications. [Methods] Inspired by the surface structure of camellia in nature, a simple and cost-effective biotemplate method was used to prepare biomimetic antireflective films by using camellia petals as the master model, and a polymer material polydimethylsiloxane (PDMS), which has the advantages of high thermal stability, strong oxidation resistance, and high transparency, was selected to transfer and replicate the surface structure of the petals. Subsequently, micro-nano composite structured films with bionic PDMS/ZnO nanorod arrays (ZnO NRAs) were prepared by growing ZnO NRAs on the surface of the antireflective films using a low-temperature hydrothermal synthesis technique. The morphology of ZnO NRAs was modulated in order to further optimize their effect in terms of reducing reflection. The length, sparseness, and effective refractive index of ZnO NRAs were adjusted by modulating the hydrothermal reaction time, and the micro-nano composite structured antireflective films under different growth conditions were obtained. [Results] With increasing reaction time, ZnO nanorods mainly grew along the (002) crystal plane, with most nanorods oriented perpendicular to the biomimetic PDMS film substrate, and their distribution gradually became denser from relatively sparse. Meanwhile, the average diameter and length of ZnO nanorods also increased with reaction time. When the reaction time was 10 min, the ZnO NRAs showed a uniform staggered distribution on the surface of the bionic PDMS, and the glass substrate with the bionic PDMS/ZnO NRAs micro-nano composite structured film had the lowest average reflectance of 4.52% compared to 8.69% for the glass substrate. In addition, the average short circuit current density (J_{sc}) of organic solar cell with the bionic PDMS/ZnO NRAs micro-nano composite structured film increased from 13.66 mA/cm² for the glass-based organic solar cell to 14.75 mA/cm², resulting in a significant increase in average photoelectric conversion efficiency (PCE) from 8.26% to 9.03%. This indicates that the bionic PDMS/ZnO NRAs film has a smoother refractive index gradient, which can further effectively reduce light reflectivity at the cell surface, thus improving the photovoltaic performance of the device. In particular, the water contact angle of the bionic PDMS/ZnO NRAs micro-nano composite structured film increased from 122.8° to 153.3°, and its superhydrophobicity resulted in a better antifouling and self-cleaning function on the film surface. [Conclusion] The bionic PDMS/ZnO NRAs micro-nano composite structured films can not only improve the PCE of photovoltaic cells, but also enhance the long-term stability and maintainability of photovoltaic devices, providing a new approach for the design and preparation of advanced antireflective films.

Keywords: micro-nano composite structure; ZnO nanorod array; antireflective film; organic solar cell

太阳能具有资源丰富、分布广泛、绿色环保等优势。因此,光伏发电被视为一种最具可持续发展潜力的可再生能源发电技术。在众多的光伏器件中,有机太阳能电池以其高柔韧性、轻量化等显著优势脱颖而出,使其成为能源领域中备受关注的太阳能电池之一^[1-3]。设计不同的光学结构是提高电池光收集能力的一种有效途径,包括减反射结构^[4-6]、陷光结构^[7-9]和金属纳米颗粒^[10-11]等。减反射结构作为增加太阳能电池光吸收和降低反射损耗的重要手段之一,受到广泛关注。研究人员对不同形貌的减反射结构进行了深入研究^[12-15],不同的微纳结构延长了光的传播路径,并通过在空气和基底之间形成有效的梯度折射率分布促进了光的传输^[16-18]。

为了获得理想的功能性减反射薄膜,材料的选择也尤为重要。利用聚合物材料质量轻、柔韧性好、机械强度高和光学特性优异等特点^[19-22],研究人员已经开

发出多种基于聚合物的减反射薄膜。如聚二甲基硅氧烷(PDMS)被广泛应用于透明基底和减反射薄膜等光学领域中^[23-25]。减反射薄膜主要通过减少光从一种介质传播到另一种介质时的菲涅尔反射损失,从而增加光伏器件的进光量。目前,主要通过两种策略来实现减反射效果:1) 在基底上沉积薄膜,如单层、双层和多层薄膜^[26-28];2) 利用金属氧化物形成多孔或纳米结构,制备具有渐变折射率的薄膜。Qu 等^[29]通过化学沉积法制备了 ZnO 纳米棒阵列(NRAs)作为多晶硅太阳能电池中的减反射层,光电转换效率(PCE)从原来的 2.27%增至 6.61%。2023 年,Sharifi Rad 等^[30]采用溶胶-凝胶法合成了厚度小于 100 nm 的介孔薄膜,其中致密 ZnO 中间层和介孔 ZnO 顶层组成的双层 ZnO 薄膜使玻璃基板的反射率降低了 2.05%。同年,Zahri 等^[31]研究了仿生蛾眼减反射薄膜对钙钛矿电池的光学效应,结果表明,蛾眼结构的减反效果使得反射损

失最多减少 4%。尽管以上这些纳米结构在太阳能电池的光学吸收方面表现出优异的性能,但其纳米结构或模板制备所采用的溶胶-凝胶法或化学沉积法具有耗时长、模板和工艺复杂等不足。与商业化减反射薄膜的电子束热蒸发和磁控溅射等制造方法相比,直接复制植物花瓣表面结构的生物模板法具有操作和设备简单的特点。花瓣表皮细胞的层次结构赋予其宽带和全向光学特性,不仅能降低光学损失,还能重新定向入射光线,花瓣通过这种光捕获机制来增强自身的颜色饱和度^[32-33]。目前,具有花瓣表面微结构的各种聚合物薄膜已经可以使用简易方法进行制备^[34-36]。

本研究以山茶花瓣为原始模板,利用生物模板法制备了仿生 PDMS 薄膜,再通过低温水热法在其微米结构上引入 ZnO NRAs,制备了仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜,并将其应用于有机太阳能电池。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化铟锡(ITO)导电玻璃购自深圳华南湘城科技有限公司;PDMS、DC184 硅弹性体和 DC184 硅弹性体固化剂均购自广州博晶科技有限公司;六水合硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$,纯度 99%、氢氧化钠(NaOH,纯度 96%)购自西陇科学股份有限公司;聚[(3,4-乙炔二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸](PEDOT:PSS)购自百灵威科技有限公司;聚[2,6-(4,8-双(5(2-乙基己基-3-氟)噻吩-2-基)-苯并[1,2-B:4,5-B']二噻吩)-ALT-5,5-(1',3'-二-2-噻吩-5',7'-双(2-乙基己基)苯并[1',2'-C:4',5'-C']二噻吩-4,8-二酮)](PM6,纯度 99%)、

(6,6)-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM,纯度 99%)均购自深圳睿迅光电材料科技有限公司;氯萘(纯度 98%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的制备

仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的制备过程如图 1 所示。首先,依次用清洁剂、乙醇、去离子水冲洗 ITO 基片,每次冲洗后用去离子水超声处理,然后使用氮气枪将清洗后的 ITO 基片吹干。将干净的山茶花花瓣裁剪成 2 cm×2 cm 大小,放置在玻璃基板上,用胶带固定。然后,称取 DC184 硅弹性体基液 0.2 g 和 DC184 硅弹性体固化剂溶液 0.02 g (质量比为 10:1)滴在花瓣上,静置 30 min 后,将薄膜放入真空烘箱中,在真空下除去所有气泡,并在 50 °C 下固化 5 h。再将固化的 PDMS 小心地从花瓣上剥离以获得仿生 PDMS 薄膜。在使用前,将薄膜用乙醇、纯净水进行冲洗,再使用超声波清洗以去除表面杂质。

采用水热合成法在仿生 PDMS 薄膜上制备 ZnO NRAs 结构。首先采用 10 mg/mL ZnO 溶液 $[c(Zn^{2+}):c(OH^-) = 1:1.7]$ 作为前驱体溶液,用移液枪取 75 μL 前驱体溶液以 1 000 r/min 的转速旋涂在仿生 PDMS 薄膜上,然后在 150 °C 的加热台上加热 60 min,冷却至室温后备用。称取 0.120 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 1.60 g NaOH,将它们分别溶于 200 mL 去离子水中,配制得到 $Zn(NO_3)_2$ 溶液和 NaOH 溶液,分别磁力搅拌 10 min 后将二者混合,得到澄清的混合溶液。将混合溶液放置于恒温加热磁力水浴锅中,升温至 70 °C 后,将上述旋涂处理后的仿生 PDMS 薄膜放入混合溶液中开始生长 ZnO NRAs,利用水热合成时间调控 ZnO NRAs 的生长,反应结束后取出薄膜,用去离子水、无水乙醇反复冲洗 10 s,室温干燥 30 min 后,得到仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜。

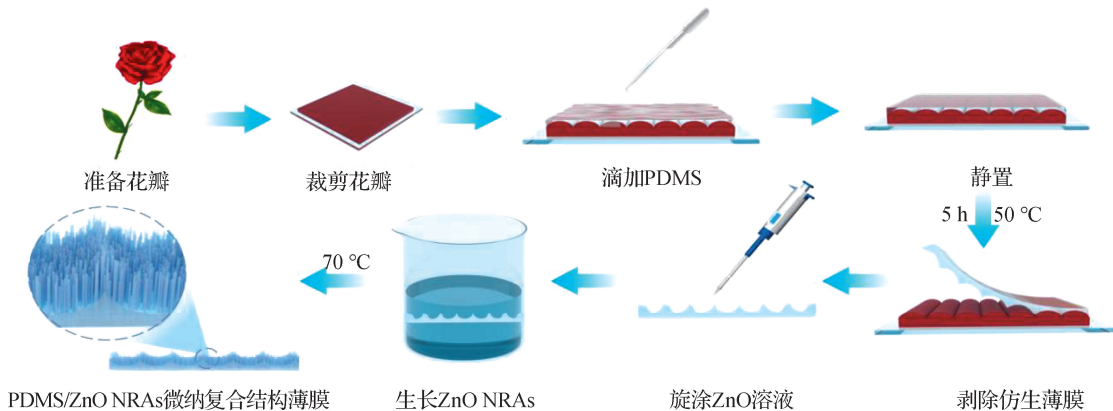


图 1 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的制备过程

Fig. 1 Preparation process of bionic PDMS/ZnO NRAs micro-nano composite structured thin films

1.3 有机太阳能电池的制备

为了研究仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜作为光伏器件减反射层的实用性,制备了有机太阳能电池器件,并通过薄膜自身的黏性将其贴在器件的 ITO 玻璃表面.图 2 展示了未应用薄膜和应用薄膜的电池.首先用移液枪取 50 μL 的 PEDOT:PSS 溶液,以 3 000 r/min 的转速旋涂在经臭氧处理后的 ITO 玻璃基底上,置于加热台上以 150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度退火 15 min.冷却至室温后,转移至充满氮气的手套箱内.

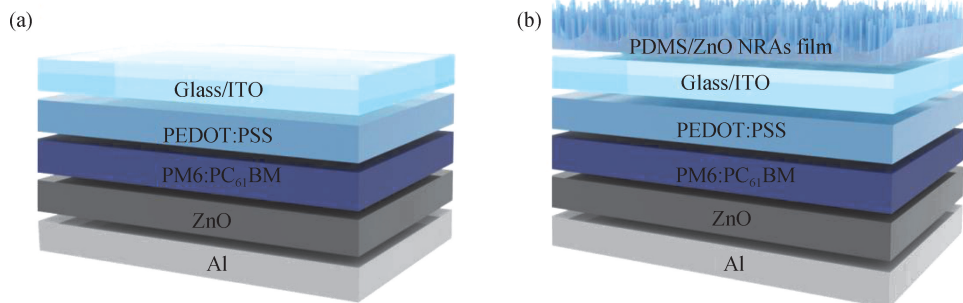


图 2 PM6:PC₆₁BM 基有机太阳能电池(a)和应用了仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的有机太阳能电池(b)示意图
Fig. 2 Schematic diagrams of PM6:PC₆₁BM-based organic solar cell (a) and organic solar cell using bionic PDMS/ZnO NRAs micro-nano composite structured thin film (b)

1.4 实验测试

采用 Rigaku IV X-射线衍射(XRD)仪测试不同薄膜样品,与标准图谱对比,分析 ZnO 结晶状况.使用 ZEISS SUPRA 55 扫描电子显微镜(SEM)和 KEYENCE VK-X1000 形状测量激光显微镜观察薄膜的形貌.使用 Shimadzu UV-2600 紫外-可见分光光度计的积分球附件对薄膜进行透射率和反射率测试.使用 Newport 300 W 功率氙灯太阳光模拟器模拟标准太阳光(100 mW/cm²),光强符合 AM 1.5G 测试条件,采用 Keithley 2440 数字源表测试器件光电参数,有机太阳能电池的电流密度-电压(*J-V*)曲线均在 1.2~ -0.2 V 之间获得,停留时间为 20 ms.使用 Newport-Oriel IQE 200TM 仪器测得外量子效率(EQE).采用 FCA 2000 A 接触角测量系统测试不同薄膜的表面润湿性.

2 结果和讨论

2.1 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的形貌表征

山茶花的花瓣为碗形,不同放大倍数下的山茶花瓣表面结构如图 3 (a)~(c)所示,可以看出,山茶花

接着以 2 500 r/min 的转速将 22 mg/mL 的 PM6:PC₆₁BM 溶液(以 1:1.2 的质量比配制,加入 1%(质量分数)的氯萘为添加剂)旋涂于 PEDOT:PSS 的基片上,旋涂 30 s,活性层在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 10 min.然后将 15 mg/mL 的 ZnO 溶液以 3 000 r/min 的转速旋涂于活性层上,旋涂 40 s,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 10 min.最后通过真空沉积法沉积 100 nm 厚的金属 Al 电极,并在 4×10^{-4} Pa 的低压下用模板掩盖薄膜对电极进行处理,使器件电极有效面积固定在 0.06 cm².

花瓣的显微结构主要是由花瓣表面的凸起细胞构成,凸起细胞上的微米级表皮折叠形成了第二级分层结构.图 3(d)~(f)为制备的仿生 PDMS 薄膜的 SEM 图,可以观察到在其微孔的壁和底部有许多微米级褶皱,与山茶花花瓣上的凸起褶皱互补.使用形状测量激光显微镜测量了仿生 PDMS 薄膜微孔的深度和直径,测量结果如图 3(g)~(i)所示,微孔结构近似椭圆形,其深度为 14 μm ,直径为 73 μm .

具有微米结构的仿生 PDMS 薄膜可以作为进一步制备功能性纳米材料的理想柔性基底.图 4 分别显示了生长 5,10,15 和 20 min 的 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的 XRD 谱图,在 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 的衍射角范围内曲线的起伏受到 PDMS 非晶材料的影响.可以看出:所有衍射峰对应于 ZnO 的六方纤锌矿晶体结构(JCPDS No. 36-1451)^[37];此外,随着水热生长时间的延长,(002)晶面的衍射峰强度越来越大,强而尖锐的衍射峰表明纳米棒具有良好的结晶质量.

PDMS 表面提供了非均质成核位点,这些位点的随机取向促使 ZnO NRAs 在衬底上以随机方向生长,同时结构取向在一定程度上也受到衬底材料的影响.为了分析不同水热生长时间下制备的 ZnO NRAs 的结构特性,计算了(100)、(002)和(101)晶面的结构取向系数,计算式如式(1)^[37]所示:

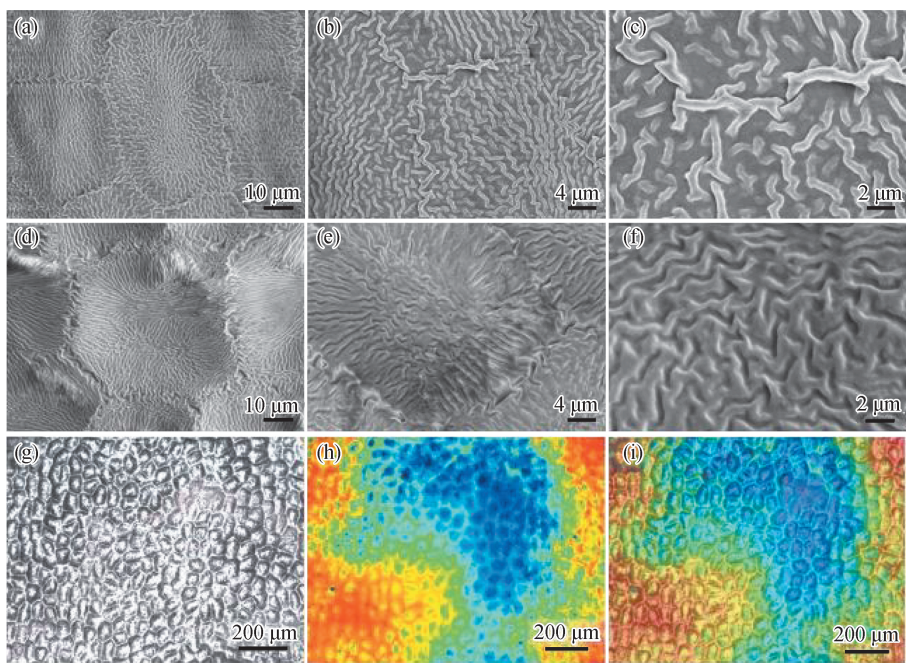


图 3 不同放大倍数下的山茶花花瓣表面结构(a~c)和仿生 PDMS 表面结构的 SEM 图(d~f),以及仿生 PDMS 薄膜的形貌图(g~i)
Fig. 3 SEM images of the surface structures of the camellia petals (a - c) and the biomimetic PDMS (d - f) at different magnifications, and morphology of the biomimetic PDMS thin film (g - i)

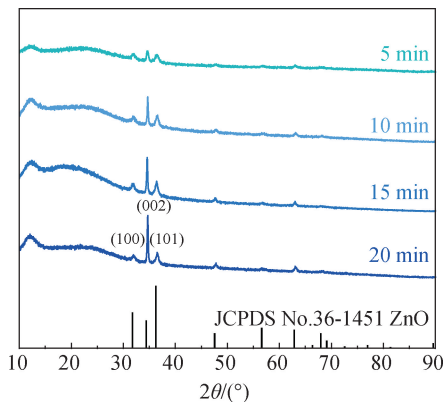


图 4 不同水热生长时间下制备的 ZnO NRAs 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD spectra of ZnO NRAs prepared with different hydrothermal growth time

$$C(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} / \left[\frac{1}{m} \sum_{(hkl)} \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right], \quad (1)$$

其中, $C(hkl)$ 为 (hkl) 晶面的结构取向系数, $I(hkl)$ 是测量的 (hkl) 晶面的 XRD 相对强度, $I_0(hkl)$ 是由 JCPDS 数据给出的来自标准粉末衍射的 (hkl) 晶面相对强度, m 是所考虑的总反射次数. 3 个主要的 ZnO (100)、(002) 和 (101) 晶面的结构取向系数如表 1 所示. 由表 1 可知, 在不同的水热生长时间下, ZnO 纳米棒择优沿着 (002) 晶面生长. 随着生长时间的延长, $C(002)$ 也随之增大, 表明大多数纳米棒垂直于仿生

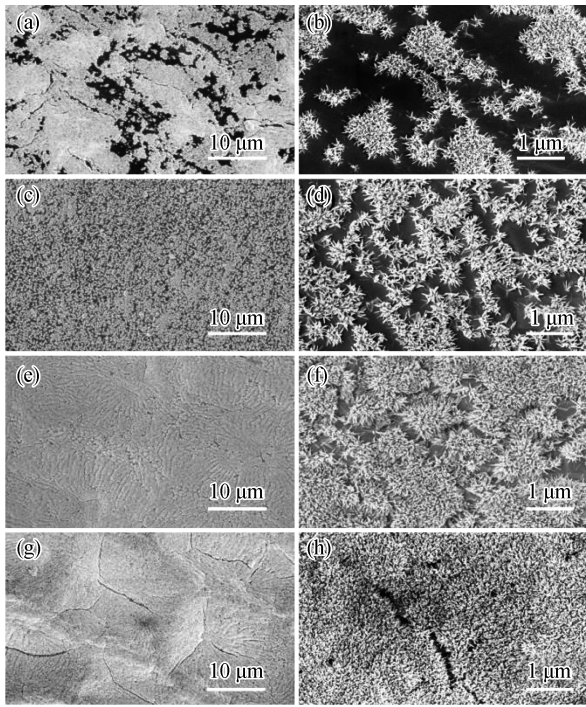
PDMS 薄膜衬底, 而少部分纳米棒偏离法线倾斜^[38]. 其中, 生长时间为 20 min 的 ZnO 纳米棒具有最大的 $C(002)$ 和最小的 $C(101)$, 生长时间为 5 min 时纳米棒的 $C(002)$ 与 1 的偏差最小, 垂直于衬底表面的纳米棒与其他样品相比较少.

表 1 不同水热生长时间的 ZnO 纳米棒结构取向系数
Tab. 1 Structural orientation coefficients of ZnO nanorods with different hydrothermal growth times

(hkl)	$C(hkl)$			
	5 min	10 min	15 min	20 min
(100)	1.09±0.03	0.98±0.03	1.00±0.01	0.75±0.02
(002)	1.63±0.03	2.20±0.01	2.51±0.02	2.64±0.03
(101)	0.59±0.02	0.58±0.01	0.61±0.02	0.47±0.02

图 5 (a) ~ (h) 为在保持相同的籽晶浓度 (10 mg/mL) 和生长温度 (70 °C) 的实验条件下, 不同生长时间制备的仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的 SEM 图. 可以看到, 许多 ZnO 纳米棒聚集形成了错落分布的 ZnO NRAs, 纳米棒的直径和长度都随着生长时间的延长而增大. 5, 10, 15 和 20 min 的生长时间下获得纳米棒的平均直径分别为 33.1, 44.7, 45.8 和 52.1 nm, 平均长度分别为 242.7, 368.0, 390.0

和 407.3 nm. 随着生长时间的延长, ZnO NRAs 逐渐覆盖仿生 PDMS 薄膜表面. 当生长时间为 10 min 时, ZnO NRAs 呈现均匀的分布, 生长区与未生长区间隔较为一致; 当生长时间为 15 min 时, ZnO NRAs 的密度明显增加, 并呈现出清晰的花瓣表面纹理; 当生长时间延长到 20 min 时, PDMS 表面的花瓣褶皱结构几乎完全被 ZnO NRAs 覆盖. 随着纳米棒之间的间距变小, 聚结现象发生, 导致晶粒粗化, 进一步促使更多的纳米棒垂直于仿生 PDMS 薄膜衬底.



(a)和(b)5 min; (c)和(d)10 min; (e)和(f)15 min;
(g)和(h)20 min.

图5 不同生长时间下制备的仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of biomimetic PDMS/ZnO NRAs thin films prepared with different growth time

为实现更低的反射率, ZnO NRAs 的减反射薄膜需要满足两个关键条件^[39-40]:

1) ZnO 纳米棒的长度(l)必须大于或等于最长工作波长(λ_{\max})的 0.4 倍, 即:

$$l \geq 0.4\lambda_{\max}; \quad (2)$$

2) 需要根据生长时所在衬底材料的折射率来适当调整 ZnO NRAs 的生长密度, 不宜过大或过小.

本研究的工作波长设置在可见光波段范围(380~800 nm), 以 PDMS 作为衬底材料. 因此, ZnO 纳米棒的长度应大于或等于 320 nm, 需要根据 PDMS 的折射率来调整生长密度. 在 ZnO 溶液质量浓度为 10 mg/mL、

生长时间为 5, 10, 15 和 20 min 的条件下 ZnO 生长密度均与 PDMS 折射率相契合, 其中, 生长时间为 10, 15 和 20 min 的 ZnO 纳米棒长度均大于 320 nm.

2.2 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的减反射性能

利用 Shimadzu UV-2600 的积分球测试 380~800 nm 波长范围内不同薄膜的反射率. 从图 6(a)可以看出, 与纯玻璃(8.69%)相比, 玻璃/普通 PDMS 平均反射率为 7.77%, 略低于玻璃的反射率, 这证明了高透明性材料 PDMS 在一定程度上能够减少反射. 玻璃/普通 PDMS/ZnO NRAs 的平均反射率为 6.60%, 说明加入 ZnO NRAs 可以进一步减少反射. 玻璃/仿生 PDMS 平均反射率为 5.28%, 当将不同的仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜贴合在玻璃表面时, 这些薄膜的平均反射率在 380~800 nm 范围内均明显降低. 生长时间为 5, 10, 15 和 20 min 时制备的仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的平均反射率分别为 5.01%, 4.52%, 4.95% 和 5.12%, 可见, 随着生长时间的延长, 其反射率呈先降低后升高的趋势; 其中, 生长时间为 10 min 的薄膜表现出最好的减反射效果.

另外, 为了评估仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的耐用性, 对减反射效果最佳的薄膜进行折叠测试. 如图 6(b)所示, 在连续 0~200 次的折叠过程中, 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜经历了一定的形变, 该薄膜在经受 200 次折叠后仍能保持较好的减反射性能, 薄膜的平均反射率从未折叠的 4.52% 上升到 5.11%, 表明该仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜在实际应用中具有良好的耐用性.

ZnO NRAs 作为减反射膜的第一层, 其纳米结构不仅可以增加光线在材料中的传播路径, 还可与 PDMS 材料结合形成逐渐变化的折射率分布, 代替了急剧变化的折射率. 这种从空气到减反射膜折射率逐渐递增的现象, 可以通过等效介质理论(EMT)来解释^[39]: 当光从空气中进入具有渐变折射率的仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜时, 逐渐增大的折射率能够有效地减少光线在空气与玻璃界面处的反射损失. 通过实现从空气到薄膜内部再到玻璃的平滑折射率过渡, 光线在不同界面上的反射被有效抑制, 使更多的光线顺利进入玻璃内部, 从而提高了透光效率. 反射率实验结果也验证了仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜能够有效地减少光反射损失. 这一现象得益于 ZnO NRAs 在折射率方面呈现更

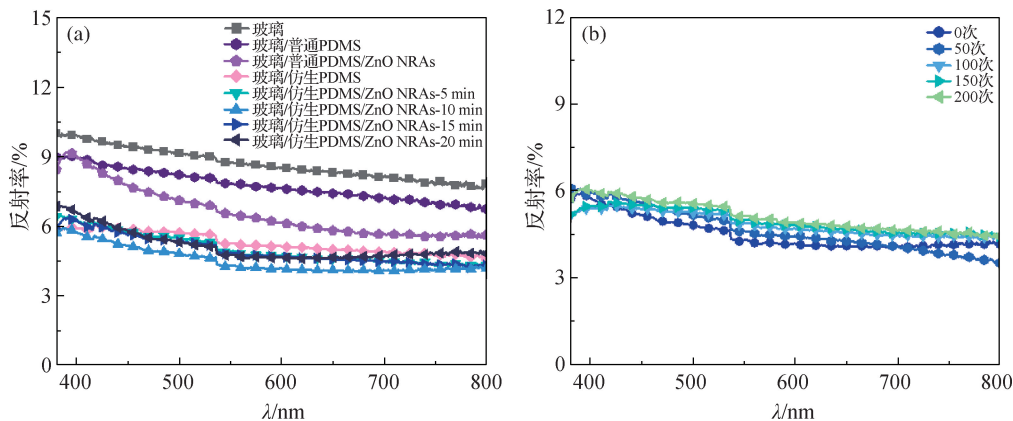


图 6 不同 PDMS 薄膜和不同生长时间下制备的仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜的反射率(a),及不同折叠次数下的仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的反射率(b)

Fig. 6 Reflectance of biomimetic PDMS/ZnO NRAs thin films prepared with different PDMS thin films and different growth time (a), and biomimetic PDMS/ZnO NRAs micro-nano composite structured thin films with different folding times (b)

平滑的梯度. 仿生 PDMS 薄膜为单层薄膜, 而仿生 PDMS/ZnO NRAs 则构成了折射率梯度渐变的减反射层. 采用以下加权公式来计算不同生长时间的 ZnO NRAs 的有效折射率(n_{eff})^[40]:

$$n_{eff} = [n_{ZnO}^2 \times f + n_{air}^2(1 - f)]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

其中, f 为 ZnO NRAs 的覆盖因子, n_{ZnO} 为 ZnO 材料的折射率, n_{air} 为空气的折射率. PDMS 和 ZnO 的折射率分别为 1.4 和 2.1^[24-25,40]. 覆盖因子通过电子显微镜对 ZnO NRAs 的生长密度进行计算而得. 如图 7 所示, 随着生长时间的延长, ZnO NRAs 的有效折射率呈上升趋势, 当 ZnO NRAs 的生长时间分别为 5, 10,

15 和 20 min 时, 其有效折射率分别为 1.07, 1.19, 1.27 和 1.33. 仿生 PDMS 薄膜的折射率维持 1.40 的定值, 与之相比, 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜则具有两个阶段的折射率变化曲线, ZnO NRAs 有效折射率从 1.07 逐渐升高至 1.33, 这种可调的有效折射率为特定光学性能的设计和 optimization 提供了更多的灵活性. 与普通玻璃相比, 应用了仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的玻璃具有更低的反射率. 这是因为在空气与玻璃的界面之间, 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜提供了更平滑的有效折射率梯度, 有助于光线的顺利传播; 同时, 薄膜的微纳米结构引导光线在其结构上的多个界面

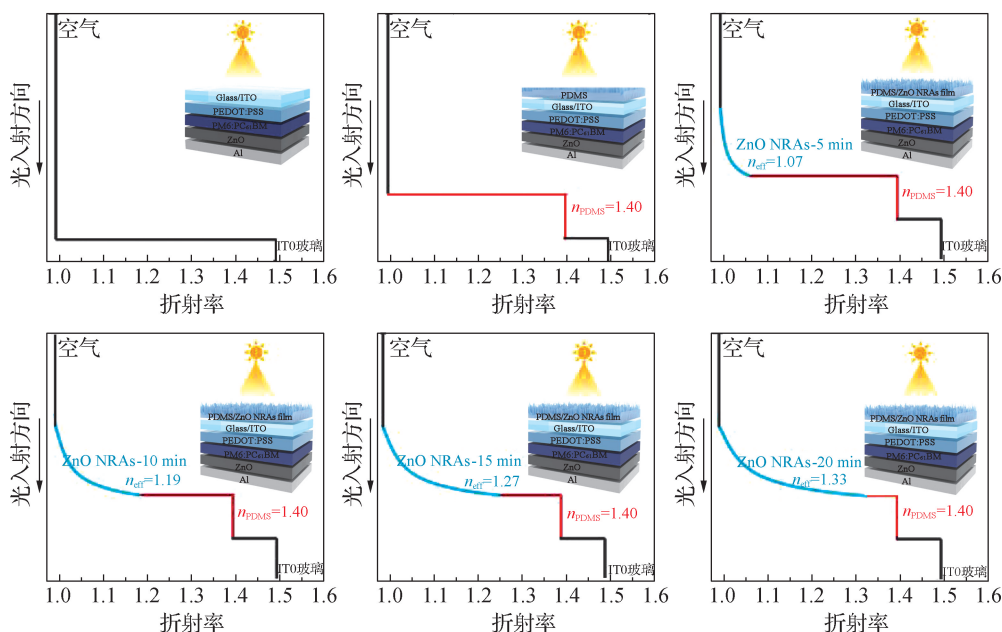


图 7 PDMS 薄膜和不同生长时间下的 PDMS/ZnO NRAs 薄膜的折射率

Fig. 7 Refractive index of PDMS thin film and PDMS/ZnO NRAs films with different growth time

发生折射和散射,不仅延长了光在材料内部的传播路径长度,还增加了光的吸收概率^[41].因此,仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜非常适用于光伏电池.此外,极为重要的是要防止在减反射膜和玻璃基板之间形成气泡.形成气泡会导致折射率突变,从而不利于降低反射率.

2.3 仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的电学测试

将减反射效果最佳的薄膜附着在器件的进光玻璃面上,系统研究了不同类型薄膜的减反射性能. PDMS 是一种硅基弹性聚合物,其分子主要由 Si、O 和 C 等元素构成,而玻璃通常主要由硅氧化物(如 SiO₂)组成,两者之间的分子结构和表面特性导致它们在接触时发生范德华相互作用,使得 PDMS 与玻璃之间存在一定的黏附性,因此可以将薄膜附着在器件的玻璃面上,而不会在界面处形成气泡.图 8 为在 1 个太阳光模拟照明下基于不同类型减反射膜的有机太阳能电池的 J - V 曲线,此外,每组 10 个有机太阳能电池的平均光伏参数如表 2 所示.可以看到,与玻璃基有机太阳能电池相比,仿生 PDMS 薄膜基有机太阳能电池的平均短路电流密度(J_{sc})从 13.66 mA/cm² 升高到 14.58 mA/cm². 由于其平均开路电压(V_{oc})和平均填充因子(FF)无明显变化,其电池的平均 PCE 从 8.26% 升高到 8.82%. 此外,具有更好减反射效果的仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜使电流密

度提升更为明显,平均 J_{sc} 升高至 14.75 mA/cm²,其平均 V_{oc} 和平均 FF 也无明显变化,因此平均 PCE 升高至 9.03%. 研究结果显示,具备减反射膜的有机太阳能电池有利于增加光吸收来提高 J_{sc} ,从而有效地提升器件的 PCE. 因此,仿生 PDMS 薄膜和仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的增效系数可通过式 (4) 计算,分别为 6.78% 和 9.32%.

$$F_{EE} = \frac{P_c - P_i}{P_i} \times 100\%, \quad (4)$$

其中, F_{EE} 为增效系数, P_c 是减反射薄膜基电池的平均 PCE, P_i 是玻璃基电池的平均 PCE.

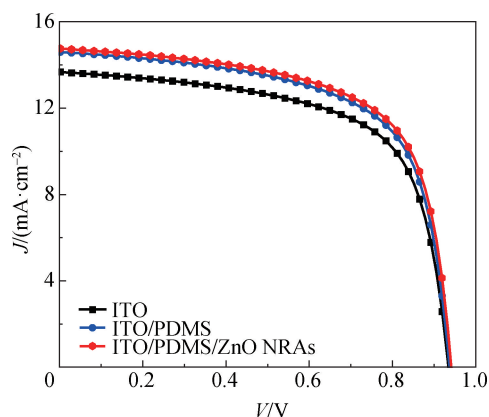


图 8 仿生 PMDS 和仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜的有机太阳能电池的 J - V 曲线

Fig. 8 J - V curves of organic solar cells with biomimetic PMDS and biomimetic PDMS/ZnO NRAs thin films

表 2 不同基底的有机太阳能电池的性能参数

Tab. 2 Performance parameters of organic solar cells on different substrates

基底结构	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
ITO	0.93±0.01	13.66±0.11	64.76±0.24	8.26±0.03
ITO/PDMS	0.94±0.01	14.58±0.07	64.58±0.32	8.82±0.04
ITO/PDMS/ZnO NRAs	0.94±0.01	14.75±0.08	65.05±0.59	9.03±0.10

光减反射膜提高电池光电流的作用也可以通过测量器件的 EQE 来证实,基于不同类型减反射膜的有机太阳能电池的 EQE 曲线如图 9 所示.可以看出,与玻璃基有机太阳能电池相比,两种微结构薄膜基有机太阳能电池均具有更高的 EQE,其中,仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜基有机太阳能电池具有较高的 EQE. 这归因于其微纳复合结构薄膜具有更平滑的折射率梯度和更大的比表面积,有利于俘获更多的光子;同时,微纳复合结构表面在多个界面上引导光线发生折射提高光程,使光在活性层材料中的传

播距离更长,有助于提高光生载流子的生成、运输和捕获.因此,仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的 EQE 优于仿生 PDMS 微结构薄膜的 EQE.

如图 10 所示,玻璃、仿生 PDMS 和仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜表面的水接触角分别为 65.7°,122.8° 和 153.3°,根据传统润湿理论中的 Wenzel 和 Cassie-Baxter 方程^[42],前者为亲水界面,而后两者为疏水界面.疏水性材料的表面粗糙度与其接触角之间呈正比关系,由于仿生 PDMS 薄膜表面的花瓣纹理能够有效地增强薄膜的表面粗糙度,所以形成疏水表面.此外,

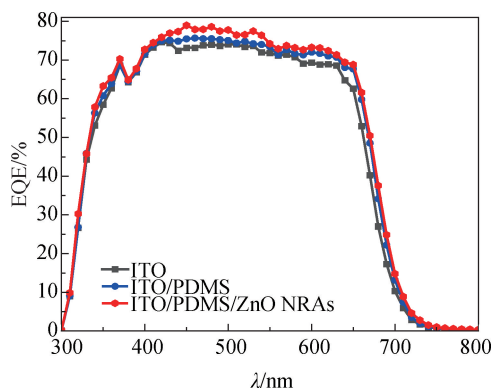
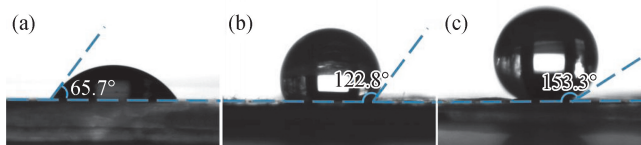


图9 仿生 PMDS 和仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜的有机太阳能电池的 EQE

Fig. 9 EQE of organic solar cells with biomimetic PMDS and biomimetic PDMS/ZnO NRAs thin films

高纵横比的 ZnO NRAs 进一步增加了比表面积,其阵列结构还形成了一种气垫效应,使得薄膜表面能储存更多的气体,减小了水滴与薄膜的接触面积,水接触角达到 153.3°,具有超疏水性.此外,这种微纳复合结构不仅提高了薄膜的疏水性能,还使其具有自清洁功能.由于液滴无法充分接触到超疏水表面,尘埃和污垢很难附着在薄膜上,从而使得薄膜表面具有良好的抗污和自清洁功能.这可以有效提高光伏电池的 PCE 和减轻热斑效应的影响,进一步增强了太阳能电池的长期稳定性和可维护性,因此对光伏器件的室外应用具有重要意义.



(a)玻璃;(b)仿生 PDMS 薄膜;(c)仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜.

图10 水接触角测试结果

Fig. 10 Results of water contact angle test

超疏水薄膜在众多领域中具有广泛应用,为确保薄膜材料的长期实用性,薄膜不仅要有高的水接触角,更需要具备出色的稳定性.为了评估仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜在高温环境下的性能,对其进行热稳定性研究.如图 11 所示,在 100 °C 时,仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的水接触角为 153.3°,具有超疏水性.随着温度的逐渐升高,薄膜的水接触角呈现缓慢下降的趋势,但在 350 °C 的高温环境下,其水接触角仍能达到 146.4°,与初始值相比仅下降了 4.5%,证明仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜具

备出色的热稳定性,在高温条件下仍能保持其高疏水性能.

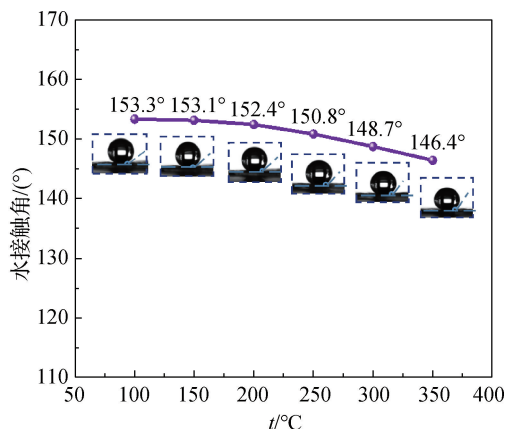


图11 不同温度下仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜表面的水接触角变化

Fig. 11 Variation of water contact angle on the surface of biomimetic PDMS/ZnO NRAs thin film at different temperatures

3 结论

本研究利用生物模板法通过柔性 PDMS 衬底复制山茶花表面微观结构,随后采用低温水热法生长 ZnO NRAs,获得一种具有微纳复合结构的仿生 PDMS/ZnO NRAs 减反射薄膜.研究结果显示,当生长时间为 10 min 时,仿生 PDMS/ZnO NRAs 薄膜具有最低的平均反射率 4.52%.此外,仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜基电池的平均 J_{sc} 从玻璃基底的 13.66 mA/cm² 增至 14.75 mA/cm²,平均 PCE 从 8.26% 明显提高至 9.03%.这归因于微纳复合结构薄膜具有更平滑的梯度折射率,提高了光利用率并延长了光程,从而增加了电池的光电流和器件效率.仿生 PDMS/ZnO NRAs 微纳复合结构薄膜的水接触角为 153.3°,具有超疏水性和优秀的自清洁能力,同时其出色的热稳定性也提高了太阳能电池长期户外暴晒的稳定性和可维护性.

参考文献:

[1] 李波,赵建江,赵鑫波,等. 新型太阳能电池的研究进展及发展趋势[J]. 能源研究与信息,2021,37(1):32-39.
 [2] SUN L C, CHEN Y C, SUN M T, et al. Organic solar cells: physical principle and recent advances [J]. Chemistry: an Asian Journal, 2023, 18(5): e202300006.
 [3] GAO H H, SUN Y N, MENG L X, et al. Recent progress in all-small-molecule organic solar cells[J]. Small, 2023,

- 19(3):2205594.
- [4] ZHANG Y J, ZHENG J, FANG C L, et al. Enhancement of silicon-wafer solar cell efficiency with low-cost wrinkle antireflection coating of polydimethylsiloxane[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 181: 15-20.
- [5] DUDEM B, JIN I S, MULE A R, et al. High-efficiency and thermally sustainable perovskite solar cells with sandpaper-aided flexible haze/antireflective films[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(15): 12981-12989.
- [6] FANG C L, ZHENG J, ZHANG Y J, et al. Antireflective paraboloidal microlens film for boosting power conversion efficiency of solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 21950-21956.
- [7] TAO H J, ZHANG W J, ZHANG C X, et al. High absorption perovskite solar cell with optical coupling structure[J]. *Optics Communications*, 2019, 443: 262-267.
- [8] ZHANG D S, RANJAN B, TANAKA T, et al. Carbonized hybrid micro/nanostructured metasurfaces produced by femtosecond laser ablation in organic solvents for biomimetic antireflective surfaces [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(2): 1855-1871.
- [9] LI J R, XU J K, LIAN Z X, et al. Fabrication of antireflection surfaces with superhydrophobic property for titanium alloy by nanosecond laser irradiation[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 126: 106129.
- [10] SAFFARI M, ALI MOHEBPOUR M, RAHIMPOUR SOLEIMANI H, et al. DFT analysis and FDTD simulation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ mixed halide perovskite solar cells: role of halide mixing and light trapping technique[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(41): 415501.
- [11] WU Y H, SUN X F, DAI S J, et al. Broad-band-enhanced plasmonic perovskite solar cells with irregular silver nanomaterials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(14): 16269-16278.
- [12] TSUI K H, LIN Q F, CHOU H, et al. Low-cost, flexible, and self-cleaning 3D nanocone anti-reflection films for high-efficiency photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2805-2811.
- [13] XIE R J, LI Z Q, GU E D, et al. Absorption efficiency enhancement of organic solar cells by double grating structure[J]. *Photonics and Nanostructures: Fundamentals and Applications*, 2020, 38: 100763.
- [14] ZHANG Y J, ZHENG J, FANG C L, et al. Enhancement of silicon-wafer solar cell efficiency with low-cost wrinkle antireflection coating of polydimethylsiloxane[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 181: 15-20.
- [15] LEEM J W, KIM S, LEE S H, et al. Efficiency enhancement of organic solar cells using hydrophobic antireflective inverted moth-eye nanopatterned PDMS films[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(8): 1301315.
- [16] PARVULESCU C, MANEA E, SCHIOPU P, et al. Fabrication of micro-lens array obtained by anisotropic wet etching of silicon[J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2016, 369: 71-76.
- [17] DUDEM B, JUNG J W, YU J S. Improved light harvesting efficiency of semitransparent organic solar cells enabled by broadband/omnidirectional subwavelength antireflective architectures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(30): 14769-14779.
- [18] LEE H B, YI A, CHOI J, et al. Texturing of polydimethylsiloxane surface for anti-reflective films with superhydrophobicity in solar cell application [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 584: 152625.
- [19] MA J, AI Y F, KANG L, et al. A novel nanocone cluster microstructure with anti-reflection and superhydrophobic properties for photovoltaic devices[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 332.
- [20] LEEM J W, GUAN X Y, CHOI M, et al. Broadband and omnidirectional highly-transparent coverglasses coated with biomimetic moth-eye nanopatterned polymer films for solar photovoltaic system applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 134: 45-53.
- [21] LIM J H, LEEM J W, YU J S. Solar power generation enhancement of dye-sensitized solar cells using hydrophobic and antireflective polymers with nanoholes[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(75): 61284-61289.
- [22] DUDEM B, HEO J H, LEEM J W, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar perovskite solar cells with antireflection and self-cleaning function layers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(20): 7573-7579.
- [23] LIN Y Y, XU Z, YU D L, et al. Dual-layer nanostructured flexible thin-film amorphous silicon solar cells with enhanced light harvesting and photoelectric conversion efficiency[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(17): 10929-10936.
- [24] LIU Y, SONG Y Y, NIU S C, et al. Integrated superhydrophobic and antireflective PDMS bio-templated from nano-conical structures of cicada wings[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(110): 108974-108980.
- [25] GALEOTTI F, TRESPIDI F, TIMÒ G, et al. Broadband and crack-free antireflection coatings by self-assembled moth eye patterns [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(8): 5827-5834.

- [26] RAUT H K, GANESH V A, NAIR A S, et al. Anti-reflective coatings: a critical, in-depth review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 3779-3804.
- [27] CHATTOPADHYAY S, HUANG Y F, JEN Y J, et al. Anti-reflecting and photonic nanostructures [J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2010, 69(1/2/3): 1-35.
- [28] SAN VICENTE G, MORALES A, GERMÁN N, et al. SiO₂/TiO₂ antireflective coatings with photocatalytic properties prepared by sol-gel for solar glass covers[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2012, 134(4): 041011.
- [29] QU Y Z, HUANG X, LI Y Q, et al. Chemical bath deposition produced ZnO nanorod arrays as an anti-reflective layer in the polycrystalline Si solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 719-724.
- [30] SHARIFI RAD A, AFSHAR A, AZADEH M. Anti-reflection and photocatalytic single layer and double layer ZnO and ZnO-TiO₂ thin films [J]. *Optical Materials*, 2023, 136: 113501.
- [31] ZAHRI Z, RASHID M M M, PAKHURUDDIN M Z. Optical enhancement in perovskite thin films using moth-eye anti-reflection film[J]. *Physica Scripta*, 2023, 98(12): 125511.
- [32] GKIKAS D, ARGIROPOULOS A, RHIZOPOULOU S. Epidermal focusing of light and modelling of reflectance in floral-petals with conically shaped epidermal cells[J]. *Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 2015, 212: 38-45.
- [33] WANG H L, LIANG Y C, CHENG S, et al. Bio-inspired nanostructures for enhanced light management [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2017, 35(6): 06GJ02.
- [34] KIM D H, DUDEM B, JUNG J W, et al. Boosting light harvesting in perovskite solar cells by biomimetic inverted hemispherical architected polymer layer with high haze factor as an antireflective layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(15): 13113-13123.
- [35] FANG C L, YANG Z T, ZHANG J, et al. Biomimetic diodon-skin nanothorn polymer antireflection film for solar cell applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 206: 110305.
- [36] LI K, ZHANG Y K, ZHEN H Y, et al. Versatile biomimetic haze films for efficiency enhancement of photovoltaic devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(3): 969-974.
- [37] PARK H H, ZHANG X, LEE K W, et al. Position-controlled hydrothermal growth of ZnO nanorods on arbitrary substrates with a patterned seed layer via ultraviolet-assisted nanoimprint lithography[J]. *Cryst-EngComm*, 2013, 15(17): 3463-3469.
- [38] RAMBU A P, SIRBU D, RUSU G I. Influence of the oxidation conditions on the structural characteristics and optical properties of zinc oxide thin films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2010, 28(6): 1344-1348.
- [39] RAGUIN D H, MORRIS G M. Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region [J]. *Applied Optics*, 1993, 32(7): 1154-1167.
- [40] LAI F I, HSIEH M Y, YANG J F, et al. Antireflection layer of ZnO nanorod embedded in PDMS film for enhancing omnidirectional photovoltaic performance of CIGS photovoltaic cell [J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(1): 1142-1149.
- [41] BRONGERSMA M L, CUI Y, FAN S H. Light management for photovoltaics using high-index nanostructures [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5): 451-460.
- [42] PARK I W, RIBE J M, FERNANDINO M, et al. The criterion of the Cassie-Baxter and Wenzel wetting modes and the effect of elastic substrates on it [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(12): 2202439.

(责任编辑:曾礼娜)