

光伏玻璃减反射膜的研究进展

林昇华^{1,2},张 景²,艾 玲²,鲁越晖^{2,应},王林军¹,宋伟杰^{2,3}

- 2 中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波 315201
- 3 江苏省光伏科学与工程协同创新中心,常州 213164

典型的商业化太阳能电池组件封装结构由光伏玻璃、胶膜、电池片、背膜等部分组成,由于光伏封装玻璃与空气之间存在界面,会带来约4%的太阳光反射,这部分太阳光无法参与到光电转换过程中,造成了一定的光损耗。减反射膜可以有效地抑制由于界面存在折射率差而导致的光反射损耗,因此,在光伏组件中普遍需要在光伏玻璃表面镀减反射膜,这具有重要的现实意义和巨大的经济价值。

然而,由于太阳光的宽谱特性,光伏组件面临着严苛的户外环境使用要求,这需要光伏玻璃减反射膜不仅具有较好的减反增透特性,还需在 复杂环境下保持稳定,并且符合光伏产业大面积、低成本、均匀成膜的技术要求。事实上,实现兼具以上特性的减反射膜材料制备和镀膜是极具 挑战的。与玻璃衬底折射率匹配的减反射膜需要具有极低的折射率(低于自然界中天然材料的折射率),为了获得这种超低折射率需要在材料中 引入一定比例的孔隙结构,而这与所要求的严苛环境下材料的稳定性存在矛盾。因此,光伏玻璃减反射膜研究除追求优异的光学特性外,维持其 在复杂气候条件下的稳定性也至关重要,减反射膜耐候性、机械强度以及多功能特性(如自清洁、防尘抗污和防潮等)增强方面的探索都成为主要 研究课题。

在光学特性方面,利用仿生折射率渐变结构提升减反射膜的宽光谱、广角减反特性研究已取得了一系列进展。而在光伏产业中,基于光学特性、稳定性和制造成本的考虑普遍采用溶胶-凝胶二氧化硅单层减反体系,相比于传统的纳米实心二氧化硅颗粒制备的多孔二氧化硅减反射膜,新型介孔二氧化硅和具有封闭孔隙结构的空心二氧化硅减反射膜体现出更好的耐候性和机械强度,同时维持了所需的孔隙率,保持了较好的减反增透特性。此外,为了应对在不同气候环境下的长期应用需求,研究者们进行了一些二氧化硅减反射膜自清洁和防尘抗污等多功能改性方面的探索,但目前在实现同时具有优异的光学特性、较高的力学性能和长效的耐候性的多功能减反射膜方面仍存在较大挑战。

本文归纳了光伏玻璃减反射膜的研究进展,从减反射膜的基本概念、原理出发,介绍了针对光伏玻璃减反射膜的特定评价方法,并围绕当前 光伏产业中普遍采用的溶胶-凝胶二氧化硅单层减反射膜制备技术进一步对具有三类不同孔隙结构的二氧化硅减反射膜体系进行了介绍,分析了 光伏玻璃减反射膜所面临的问题并对其发展趋势进行了展望,以期为制备减反增透特性更优异、在极端环境下更稳定和具有更丰富表面功能特 性的新型光伏玻璃减反射膜提供参考。

关键词 减反射膜 光伏玻璃 溶胶-凝胶 改性 中图分类号:TQ174 文献标识码:A

Advances in Antireflection Coatings on Photovoltaic Glass

LIN Shenghua^{1,2}, ZHANG Jing², AI Ling², LU Yuehui^{2, \Box A}, WANG Linjun¹, SONG Weijie^{2,3}

1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444

- 2 Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201
- 3 Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164

Typical commercial PV modules are composed of PV glass, EVA, solar cells, back reflectors, and so forth. Due to the interfacial reflection between PV glass and air, a portion of sunlight, around 4%, is reflected, which cannot take part in the optoelectronic conversion, resulting in a certain of light loss. Antireflection coatings (ARCs) can effectively suppress the loss caused by the interfacial reflection. To some extent, it is necessary to fabricate ARCs on the surface of PV glass in PV modules, which is of great significance for practice and economy.

However, ARCs have to possess an improved transmittance and a good stability under harsh environments since the solar irradiance covers a broad spectral range and PV modules are applied outdoors. On the other hand, it is necessary that ARCs should be prepared in large-area and low-cost due to the demand from PV industry. In fact, fulfilling the aforementioned requests simultaneously is highly challenging. The refractive index of ARCs on PV glass should be low for impedance matching, which is lower than that of materials in nature. For achieving the low refractive index, a certain of porosity is introduced, but it conflicts with the demanding stability. It implied that the stability of ARCs under harsh environments is of great importance besides excellent optical properties. The studies on improvements in durability, mechanical strength, and multi-functionalities of ARCs, such as self-cleaning, anti-dust and humidity-resistant properties, have attracted much attention.

Concerning the optical properties, the bio-inspiredgraded-refractive-index ARCs exhibited broadband and omnidirectional antireflection. In the PV industry, the sol-gel silica single-layered ARCs are usually applied considering optical properties, stability, and manufacturing cost. Compared with conventional porous silica ARCs, consisting of solid silica nanoparticles, novel mesoporous and hollow silica ARCs with meso-sized and closed pores respectively, posses better durability and mechanical strength while preserving good antireflection. Besides, for long-term application under various environments, many efforts have been made on multi-functional self-cleaning, anti-dust, and anti-soiling ARCs via chemical modification, though the simultaneous realization of excellent optical, mechanical, and long-term durability is highly challenging so far.

This review offers a retrospection of the research efforts with respect to ARCs on PV glass, and provides an introduction on the concepts, fundamentals, and evaluation methods of ARCs in PV modules. We concentrate on the preparation of sol-gel silica single-layered ARCs that are usually applied in PV industry and provide the detailed descriptions on three kinds of silica ARCs with different pore structures. We point out the challenges that state-of-the-art ARCs face and provide a perspective for achieving novel ARCs with better antireflection, stability, and versatile surface functionalities.

Key words antireflection coatings, photovoltaic glass, sol-gel, modification

¹ 上海大学材料科学与工程学院,上海 200444

基金项目:国家自然科学基金(61574144;61605224);浙江省自然科学基金(LY17A040004);宁波市自然科学基金(2017A610021)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (61574144,61605224), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY17A040004), Ningbo Natural Science Foundation (2017A610021).

0 引言

随着全球能源需求量的与日俱增,太阳能作为取之不尽、用之不竭的可再生清洁能源,获得了极大的关注^[1-3]。近30年来,太阳能光伏发电在学术研究领域和商业化方面均迅速发展^[4-7]。到2040年,太阳能有望成为世界上最大的电力来源,预计光伏装机容量占全球发电量的15%~20%^[8]。然而,现阶段光伏发电的成本仍高于传统的水力、火力发电,难以大规模使用,为此各国将光伏发电的研发重点放在如何降低发电的成本上。目前,降低光伏发电成本主要从降低制造成本和提高光电转换效率两方面着手。

晶体硅太阳能电池是当前光伏发电的主体,包括单晶、 多晶硅太阳能电池。完整的晶硅光伏组件必须经过硅提纯、 晶体生长、晶片加工、电池设计制备测试和封装等步骤^[9]。 其中,太阳能电池封装是最重要的步骤之一,可以保护电池 免受环境的腐蚀和机械冲击的损害,即防止电池破损和失 效,从而保障长期高效的运作。电池封装后的典型结构类似 三明治,如图1所示,自上而下包括封装玻璃盖板、EVA(乙 烯与醋酸乙烯酯的共聚物)、电池片、EVA和TPT(聚氟乙烯 复合膜)背板。低铁超白玻璃是目前被广泛采用的顶层封装 材料,也被称为光伏玻璃^[10],它具有较高的透过率、较强的耐 候性和机械强度。然而,尽管光伏玻璃的透过率很高,但由 于其 1.52 左右的折射率与空气 1.0 左右的折射率仍存在着 失配,导致菲涅尔反射的发生。对垂直入射光而言,光伏玻 璃表面的反射率仍可达4%左右。考虑到一天之中太阳光照 射角度的不断变化,当入射角增加到 70°时,光伏玻璃表面的 反射率可达 27%,这将极大降低光伏组件的光电转换效 率[11]。



图1 晶体硅电池的封装结构示意图

Fig.1 Schematic illustration of the encapsulation structure of crystalline silicon solar cells

因此,在光伏玻璃表面进行减反镀膜是提高光伏组件发 电功率的关键手段之一,光伏玻璃透过率仅提高 1% 就能够 极大降低各类光伏组件的成本效益比,缩短并网发电的成本 回收期^[11]。本文回顾了近年来光伏玻璃减反射膜的研究进 展,指出了目前减反射膜所面临的一些挑战,并对未来的研 究和发展趋势进行了展望。

1 光伏玻璃减反射膜基础

光传播经过两种不同介质时,由于光在介质中的传播速 度不同,会在界面处产生反射。若界面是平整的光学表面, 光线垂直入射且介质无吸收,则反射率 R 满足[12]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \tag{1}$$

其中,光从折射率为n1的介质进入折射率为n2的介质。

1.1 干涉型减反射膜

折射率是反映光在不同介质中传播速度的参数,通过改 变反射波的相位或介质折射率可以有效减少反射损失,而利 用光在各界面反射波的相消干涉可以达到减反射的效果。 如图 2a 所示^[13],理想的单层减反射膜发生相消干涉必须满 足以下两个条件:

$$n_{\rm c} = \sqrt{n_{\rm a} \cdot n_{\rm s}} \tag{2}$$

$$n_{\rm c}d = \frac{\Lambda}{\Lambda} \tag{3}$$

式中:n_e、n_a和n_s分别是减反射膜、空气和玻璃基底的折射率, n_ed 是减反射膜的光学厚度, λ 是入射光在真空中的波长。 多层膜的计算模型略复杂, 如图 2b 所示, 对于整个膜层, 有:

 $R_{sum} = R_{01} + R_{12} + R_{23} + R_{34}$ (4) 可见,通过调节每层的反射率和厚度可以获得最小的 R_{sum} 。 典型的单层、双层和三层干涉型减反射膜的反射图谱如图 2c 所示^[14],显然单层致密减反射膜的效果不够理想,双层减反 射膜在设定波长($\lambda = 500 \text{ nm}$)处的反射率接近 0,但在偏离此 波长的区域反射率急剧上升,甚至超过单层减反射膜,而三 层优化设计的减反射膜具有更宽的光谱减反射特性。

干涉型减反射膜常见的制备方法有磁控溅射法^[15-17]和 浸渍-提拉法^[18-22]等,常用的材料为 SiO_2 、MgF₂和 TiO_2 。例如, Mazur 等^[15]利用微波辅助磁控溅射法交替沉积了 TiO_2/SiO_2



图 2 光在(a)单层以及(b)多层干涉型减反射膜上的传播示意图^[13]; (c)典型的单层减反射膜(紫色,0.25 λ -MgF₂(*n*=1.38))、双层减反射膜 (绿色,0.25 λ -MgF₂/0.25 λ -Al₂O₃(*n*=1.69))和三层减反射膜(红色,0.25 λ -MgF₂/0.5 λ -ZrO₂(*n*=2.05)/0.25 λ -CeF₃(*n*=1.64))的反射谱^[14](电子版为彩图)

Fig.2 Schematic illustration of light propagation through (a) single-layer and (b) multi-layer interferential ARCs^[13]; (c) typically reflection spectra of single-layer (purple, 0.25λ -MgF₂(n = 1.38)), double-layer (green, 0.25λ -MgF₂/ 0.25λ -Al₂O₃(n = 1.69)) and triple-layer ARCs (red, 0.25λ -MgF₂/ 0.5λ -ZrO₂(n = 2.05)/ 0.25λ -CeF₃(n = 1.64))^[14]

五层减反射膜,其在可见光波段的透过率高达97%以上。 Song等^[16]通过浸渍-提拉法制备了TiO₂/SiO₂双层致密减反 射膜,其光伏加权平均透过率高达94.5%。Sakthivel等^[23]制 备了SiO₂-TiO₂、SiO₂-ZrO₂和SiO₂-MPTS(Mercaptopropyl trimethoxysilane,巯丙基三甲氧基硅烷)三种混合溶胶以及TiO₂ 和ZrO₂溶胶,然后利用浸渍-提拉法制备了六种耐刮擦、耐磨 损的双层致密减反射膜。但根据干涉型减反射膜的减反原 理可知,该类薄膜一般具有特定工作波长,这不利于宽光谱 减反射。此外,当光线斜入射时,薄膜的有效厚度减小,当入 射角大于50°时,反射率随入射角的增加而增大。显然,干涉 型减反射膜在大入射角条件下对入射方向的变化较敏感。

1.2 渐变折射率型减反射膜

1880年,Rayleigh分析了在两种不同介质梯度渐变界面上的反射波,发现逐渐过渡的界面不会产生明显的反射^[24]。随后具有渐变折射率的减反射膜受到了研究者的高度重视,这种薄膜的折射率随厚度变化的函数是连续的,膜层间不存在突变,也被称为非均质减反射膜,梯度折射率轮廓曲线除了最初的线性函数(式(5))外,还有立方(式(6))、五次方(式(7))和修正的五次方函数等^[25],分别为:

$$n = n_{\rm low} + (n_{\rm high} - n_{\rm low})x \tag{5}$$

$$n = n_{\rm low} + (n_{\rm high} - n_{\rm low}) (3 x^2 - 2x^3)$$
(6)

$$n = n_{\rm low} + (n_{\rm high} - n_{\rm low}) (10x^3 - 15x^4 + 6x^5)$$
(7)

式中:n_{low}、n_{high}分别是入射介质和基底的折射率,x为在归一 化总膜厚中的深度位置,0≤x≤1。在这类减反射膜中由于 不存在折射率的突变,因而具有宽光谱、全向减反射的优势, 但是膜厚控制要求较为严格,制备过程也较复杂,且缺乏折 射率接近空气的低折射率光学材料。2007年,Schubert等^[26] 首次利用掠射角沉积技术制备了具有修正五次方折射率线 形的渐变减反射膜,测得从 574 nm 到 1 010 nm 该膜的反射 率均低于 0.5%,且当入射角为 55°时,波长 632.8 nm 处的反 射率仍低至 0.3%。

近年来,从自然界中昆虫复眼等生物的结构中得到启 发,仿生微纳凸起型渐变折射率减反射膜日益受到关注。微 纳结构种类丰富,有微乳突状^[27-28]、半球状^[29-30]、纳米锥 状^[31-32]、金字塔结构^[33-35]和纳米棒^[36-37]等。其制备方法包括 自上而下的干法刻蚀技术^[27,32,36]和湿法腐蚀^[38-39],以及自下 而上的溶液生长法^[37]和物理或化学气相沉积法^[40]等。此 外,还有紫外或热纳米压印法^[28],即利用人造或天然模板将 微结构复制至压印层。如图 3 所示,Lee 等^[41]通过纳米压印 法在光伏玻璃上制备了具有蛾眼结构的 SiO₂ 减反射膜,使得 玻璃的反射率降低 3.5%,光伏组件的光电转换效率相对百 分比提高 4.66%。Lin 等^[42]通过纳米压印法制备了直径为 245 nm 的 SiO₂ 纳米柱阵列,使硼硅酸玻璃的平均反射率从 7.35%降低至 0.57%。将其应用于光伏组件封装,短路电流 相对百分比提高了 3.8%。

1.3 光伏玻璃减反射膜的评价方式

1.3.1 宽光谱减反射

为了评价光伏玻璃减反射膜的光学透过性能,多采用太阳光峰值透过率 T_{max}和加权平均透过率 T_{py}作为衡量指标,



图 3 (a)纳米压印过程示意图;(b) 蛾眼结构 SiO₂ 减反射膜的反射 谱^[41]

Fig.3 (a) Schematic illustration of nanoimprint lithography; (b) reflectance spectra of the moth-eye structured ${\rm SiO}_2~{\rm ARCs}^{[41]}$

其中 T_{PV} 为:

$$T_{\rm PV} = \frac{\sum_{\lambda_{\rm min}}^{\lambda_{\rm min}} T(\lambda) S_{\lambda} \Delta \lambda}{\sum_{\lambda_{\rm min}}^{\lambda_{\rm min}} S_{\lambda} \Delta \lambda}$$
(8)

式中: λ_{min} 和 λ_{max} 为平均透过率的波长范围, $T(\lambda)$ 、 S_{λ} 和 $\Delta\lambda$ 则 分别为镀膜玻璃的透过率,太阳辐照强度和波长间隔。与此 相似,太阳光加权平均反射率 R_{pv} 也可以通过将式(8)中的 $T(\lambda)$ 替换为 $R(\lambda)$ 求得。

1.3.2 入射角依赖性

随着光的入射偏离材料表面法线方向,导致减反射膜的 有效厚度改变,最终表现为反射率显著增大。而太阳在一天 之中并不总是垂直或接近垂直地照射在光伏组件表面,因此 要求减反射薄膜对入射角度具有低敏感性,能够对不同角度 入射的太阳光都具有较好的减反射效果,可通过式(9)评价 其角度依赖性^[43]:

$$R_{\text{angle-avg}}(\lambda) = \frac{\int_{\theta_1}^{\theta_2} R(\theta, \lambda) \,\mathrm{d}\theta}{\int \theta_{2_{\theta}} \,\mathrm{d}\theta}$$
(9)

式中: θ_1 和 θ_2 为入射角度, $R(\theta,\lambda)$ 为随入射角 θ 和波长 λ 而 变化的反射率。通常,渐变折射率减反射膜由于折射率从空 气到基底的逐渐过渡,在降低入射角度敏感性方面相比干涉 型减反射膜具有明显的优势^[44]。

1.3.3 机械强度

减反射膜作为光伏组件的最外层,除了需要具有良好的 增透特性外,还要能承受来自外界的机械磨损,如搬运过程 中的磕碰、表面灰尘的洗刷等。如果减反射膜的机械强度不 足,则膜间及膜基结合力弱,在长期使用的过程中,膜表面容 易被刮花、开裂甚至脱落,导致增透特性减弱或丧失。研究 者^[45]普遍认为,减反射膜的机械强度与薄膜致密度密切相 关,致密度高的减反射膜的机械强度较大。基于有效介质理 论^[46],可知薄膜折射率n。与孔隙率p有如下关系:

 $n_{p}^{2} = (n^{2} - 1)(1 - p) + 1 \tag{10}$

式中:n为完全无孔材料的折射率。通常,由于致密薄膜的孔 隙率低,其折射率相应较高,因此,致密薄膜的光学增透特性 不如多孔薄膜。由此可见,对面向户外应用的光伏玻璃减反 射膜而言,增大透过率并不是唯一的设计要求,还要在机械 特性与高透过率之间找到平衡点。

1.3.4 耐候性

光伏组件的设计使用寿命为 25 年,由于在户外应用时 受到长年的风吹、日晒、雨淋,该材料难免存在性能退化的问 题,其中很大程度上是封装材料退化所致。如自然界中的酸 雨或水汽吸附容易腐蚀光伏玻璃^[18]:(1)水汽中的 H⁺以 H₃O⁺的形态进入玻璃,并与玻璃中的碱金属发生离子交换反 应;(2)Si-O-Si 桥氧键被水化后断开,形成硅酸凝胶,致使 SiO₂ 网络被破坏。显然,在玻璃表面镀膜是保护玻璃不被腐 蚀的重要手段之一。

然而,随着环境温度的变化,薄膜不可避免地产生热胀 冷缩。如果减反射膜与光伏玻璃的热膨胀系数不匹配、膜基 结合力差,就有可能发生薄膜的开裂、脱落等。因此,非常有 必要制备防潮、湿热稳定等耐候性强的减反射膜。

1.3.5 低成本以及大面积制备

考虑到光伏组件的实际面积以及光伏封装玻璃的大量 使用,其表面镀膜技术必须具有成本低、制备面积大的基本 特征。因此,在确保减反射膜光学、机械特性和耐候性的前 提下,研究工艺简单、成本低廉和可大面积均匀成膜的光伏 玻璃减反射镀膜技术至关重要。

2 光伏玻璃减反射膜的研究进展

减反射膜的应用领域较广,但与光学仪器、激光探头以 及相机镜头等小尺寸、精度要求较高的领域相比,光伏玻璃 用的减反射膜在低成本、大面积制备、高产率以及耐候性方 面的权重更大。因此,在光伏玻璃减反射方面,相对于多层 干涉型、渐变折射率型减反射膜,单层干涉型减反射膜的体 系更加完善、研究颇为丰富。

光伏封装普遍采用的低铁超白玻璃的折射率约为1.52, 因此所对应的理想单层减反射膜的折射率为1.23。然而,自 然界中不存在折射率如此低的固体材料^[47],需引入孔隙才能 降低材料的折射率(式(10))。表1^[48]列出了常见的减反射 膜材料以及达到理想折射率需具有的孔隙率。由表1可知, 氟化物和SiO₂的折射率较小,因此需引入的孔隙较少,相对 于其他材料更容易实现。Fujihara等^[49-50]将三氟乙酸盐合成 的溶胶在镀膜后进行热处理,使其产生气相(如(CF₃CO)₂O, CO和CO₂),引入了孔隙,制备了多孔氟化物薄膜。他们还 在玻璃基底上制备了折射率较低的多孔 MgF₂和 CaF₂薄膜。 氟化物具有很宽的带隙,主要应用于紫外和深紫外区域的减 反射^[51],但多数氟化物薄膜的制备过程涉及有毒的含氟化合 物(如 HF、CF₃COF和 COF₂)^[52]。相比之下,SiO₂材料的来 源更丰富、化学性质更稳定,对环境无污染,是目前光伏玻璃 减反射镀膜产业中唯一得到应用的材料^[53-54],下文对其研究 进展进行了充分的介绍。

表1 常见的几种减反射膜材料的折射率以及达到理想折射率需要引入的孔隙率^[48]

Materials	Refractive index (550 nm)	Porosity/%
MgF_2	1.38	43
CaF ₂	1.43	51
SiO_2	~1.46	55
Al_2O_3	~ 1.77	76
${\rm Si}_3{ m N}_4$	~2.05	82
ZrO_2	~2.2	87
TiO ₂	~2.55	91

目前在工业上应用的光伏玻璃减反射技术有三种,即湿 法腐蚀、真空镀膜和溶胶-凝胶技术,它们分别被丹麦的 Sunare Technology公司、法国的 Saint-Gobain Glass 公司和德 国的 Schott AG 公司所采用^[55]。传统的湿法腐蚀玻璃工艺的 生产速率较慢;真空镀膜制得的薄膜的质量较高,但设备昂 贵、产量较低且面积受限。溶胶-凝胶技术在大面积、低成本 成膜方面具有突出的优势,且工艺成熟,是目前光伏玻璃减 反射镀膜的主流技术^[50]。溶胶-凝胶法是指用易水解的硅醇 盐(如:正硅酸乙酯 TEOS)或金属醇盐(如:钛酸四丁酯 TBOT)作为前驱体,在水或醇溶液中均匀混合,经过催化和 水解缩聚反应后通过提拉、旋涂和辊涂等方法进行镀膜。目 前,溶胶-凝胶法制备各类 SiO₂ 减反射膜的研究工作相当丰 富,根据 SiO₂ 薄膜的孔隙类型可进一步将其分为三类^[47] (图 4):(1)纳米实心 SiO₂ 球薄膜,(2)有序介孔 SiO₂ 薄膜, (3)纳米空心 SiO₂ 球薄膜。



图 4 多孔 SiO₂ 单层减反射膜的分类示意图:(a) 纳米实心 SiO₂ 球、(b) 有序介孔 SiO₂ 以及 (c) 纳米空心 SiO₂ 球

Fig.4 Schematic of various silica single-layered ARCs, consisting of (a) solid silica nanoparticles, (b) mesoporous silica nanoparticles and (c) hollow silica nanospheres

2.1 纳米实心颗粒减反射膜

早期的多孔 SiO₂ 减反射膜是由实心球自组装堆积后余下的孔隙形成的多孔结构。1947 年 Moulton 首次报道了 1/4 波长 SiO₂ 实心球减反射膜^[56]。1968 年,Stöber 等^[57] 通过碱催化法制备了单分散球形 SiO₂ 颗粒构成的减反射膜,获得了 折射率低至 1.22 的薄膜,很好地满足了理想单层减反射膜的 要求,成为后来普遍被采用的制备方法,也被称为 Stöber 法。 然而,Stöber 法的实心球颗粒之间以及颗粒与基底之间的结 合力较弱,使得减反射膜的机械强度较差。为此 Thomas 等^[58]在 1992 年进一步提出用酸催化 SiO₂ 溶胶与碱催化实 心纳米 SiO₂ 颗粒溶胶混合的多孔减反射膜制备技术,其中酸 催化的 SiO₂ 溶胶起到了连接实心球的作用。虽然该方法提 高了实心球的结合力,但这种混合溶胶制备技术使得实心球 之间的孔隙被部分填充,薄膜的折射率增大,这在一定程度 上降低了光学特性,清楚显示了减反射膜机械强度和光学特 性两方面相互影响、相互制约的关系。

2.2 纳米介孔减反射膜

在碱催化条件下的 SiO, 溶胶趋于形成颗粒结构, 而在酸 催化条件下的 SiO, 溶胶趋于形成链状结构,最终形成致密平 整的薄膜,其耐磨性能优异,但折射率高达1.45^[58]。酸催化 介孔 SiO, 减反射膜很好地解决了这个问题, 它是通过引入表 面活性剂模板,经过蒸发诱导自组装形成有序的孔道,并利 用高温退火去除模板剂,最后获得低折射率的介孔 SiO,薄 膜。通常,可以通过控制反应条件(如:反应温度、pH 值、活 性剂浓度等)以及利用不同模板剂对介孔薄膜的微观结构和 折射率进行调节^[47]。Jiang 等^[59]采用正硅酸乙酯(TEOS)为 前驱体,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板,通过蒸发诱 导自组装制备了加权平均透过率高达98.7%的减反射膜,该 薄膜具有优异的机械耐磨性,如图5所示。然而,尽管该减 反射膜的孔道尺寸较小(一般在 20 nm 以下),但其与外界环 境连通,容易通过毛细作用吸附水汽和颗粒物,使得薄膜暴 露在潮湿环境中时光学特性容易衰退。Xu 等^[60]在石英基底 上成功制备了一种耐污的 SiO, 介孔减反射膜,膜层以 TEOS 为前驱体,非离子型三嵌段共聚物表面活性剂(F127)为模板 剂,在去除模板剂后利用1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基 硅烷(FAS-17)进行处理,旨在阻断其与外界的连通,实现较 好的抗污特性。



图 5 介孔减反射膜的(a)制备过程以及(b)耐磨性测试前后的光学透 过率[59](电子版为彩图)

Fig.5 (a) Schematic illustration of the formation mechanism of mesoporous silica ARCs and (b) change in transmittance of the ARCs before and after abrasion^[59]

2.3 纳米空心球颗粒减反射膜

Boilot 等^[61]认为避免水汽和颗粒吸附的关键在于把开 放型孔隙转变为尺寸在 30~100 nm 的封闭型孔隙,即制成由

空心 SiO, 球颗粒组成的减反射膜。纳米空心球的制备方法 主要是模板法,即前驱体在模板表面形成包覆层,成膜后用 溶解、加热或化学反应的方法将模板去除。Cohen 等^[62]以聚 丙烯酸(PAA)为模板剂,在碱催化条件下加入 TEOS,通过层 层自组装技术制备了多层 SiO, 空心球,获得了孔隙率高达 75%、折射率低至1.11的薄膜,显著降低了衬底从紫外到可 见光波段的反射。Gao 等^[63]以聚苯乙烯(PS)微球作为模板 剂,制备了内径为200 nm、球壁厚度为15~20 nm 的单分散空 心球减反射膜,实现了在减反增透的同时缩短镀膜时间,从 而简化镀膜工艺。然而,对于仅通过空心球的堆叠所形成的 减反射膜,由于空心球间的结合力较弱,导致薄膜的机械强 度不足,且薄膜的比表面积较大,容易吸附污染物,难以满足 长期户外应用的需求。Song 等^[64]制备了新型 SiO。纳米复合 减反射膜,其制备过程分为两步,先利用含有 PAA 模板剂的 SiO, 球溶胶进行第一次镀膜, 然后利用酸催化 SiO, 溶胶进行 第二次镀膜,如图 6a 所示。由于 SiO2 空心球颗粒之间存在 孔道,酸催化 SiO, 溶胶可通过毛细作用渗透至空心球之间的 间隙,实现对空心球的"桥接"(图 6b、c)。这种"桥接"作用 显著增强了薄膜的机械强度,同时薄膜还保持着优异的光学 性能(图 6d)。





图6 (a) SiO₂ 纳米复合单层减反射膜的制备过程;(b)SiO₂ 球、(c)复 合空心球减反射膜的 SEM 图对比;(d) SiO, 纳米复合单层膜的透过率 (蓝色)对比玻璃基底(黑色)^[64](电子版为彩图)

Fig.6 (a) Schematic illustration of the preparation of the hollow silica-silica nanocomposites single-layer ARCs; SEM image of the surface morphology of thin films consisting of (b) silica nanospheres and (c) the hollow silica-silica nanocomposites; (d) measured transmittance spectra of the nanocomposite SLAR coating (blue) and glass substrate(black) $^{\left\lceil 64\right\rceil }$

综上所述,在目前的溶胶-凝胶单层 SiO₂ 减反射膜体系 中,纳米实心颗粒减反射膜发展较早,制备工艺成熟,但机械 力学特性较差;纳米介孔减反射薄膜通过蒸发诱导自组装形 成孔道,有序分布的介孔使得薄膜表面光滑平整、粗糙度较 小,在机械力学特性方面具有一定的优势,但与外界环境连 通的孔道使得薄膜容易吸附水汽等,在光学稳定性和耐候性 方面需进一步验证;纳米空心球颗粒减反射薄膜发展起步较 晚,但在很大程度上弥补了前两种减反射膜的不足,具有重 要的研究价值和广阔的应用前景。

3 光伏玻璃减反射膜的研究趋势

光伏玻璃减反射膜除了需要具有宽光谱减反射、较小的 人射角依赖性和较好的机械强度外,还要求能应对恶劣的环 境条件,如:潮湿,雨雪、暴晒,沙尘等。显然,功能单一的减 反射膜已经无法满足长期户外使用的要求,而具有如自清 洁^[65]、防腐蚀^[66-67]、防潮^[68-69]、防雾抗冻^[70-74]和防尘抗 污^[12,75]等多功能特性的光伏玻璃减反射膜成为目前减反射 膜研究的一大热点。

3.1 自清洁

具有自清洁功能的减反射膜从原理上可以分为疏水和 亲水两大类^[13]。图 7a 为一种具有超疏水表面的薄膜,该膜 的水接触角大于 150°, 滚动角小于 5°, 这使得水滴容易从表 面滚落并带走表面污染物。Ji 等^[76]模仿荷叶表面的超疏水 结构制备了自清洁薄膜,其水接触角为160°,污染物的尺寸 比微结构大使颗粒停留在表面尖端容易被滚动的水珠带走。 但具有超疏水表面的微纳结构通常会存在一定的粗糙度^[74]. 而粗糙表面容易造成光散射,有可能对减反射膜的光学特性 造成影响,这会限制超疏水自清洁减反射膜的透过率[77-79]。 王晓栋等^[80]在制备 SiO, 溶胶时加入了辛基三甲氧基硅烷 (OTMS)对溶胶进行疏水改性,所制备的薄膜的透过率高达 99.7%,水接触角为120°,具有良好的耐潮湿特性,但其自清 洁特性还有待研究;疏水官能团的引入有可能改变 SiO, 颗粒 之间及其与玻璃基底的化学键合方式,影响薄膜的机械强 度。另外,也有研究者利用化学气相法在薄膜表面引入疏水 官能团(如-CF₃、-CH₃)来进行疏水改性^[81]。Chen 等^[82]制备 了 MgF,纳米棒状-SiO, 双层减反射膜,其在 400~1 400 nm 的 平均透过率高达99.6%,如图7c所示。这种双层减反射膜未 进行疏水改性前的水接触角为 119°,利用 PFOTES(1H,1H, 2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷)改性后,其水接触角提升至 152°,但其疏水特性在户外应用条件下的长效稳定性尚未被 研究。

另一类是具有光催化分解有机物功能的薄膜,且该薄膜 有光致超亲水表面,使得表面容易被水清洗^[83]。TiO₂是分解 环境中有机污染物的理想光催化材料,能将有机物氧化成 CO₂、H₂O、NO₂等^[84-86],其作用原理如图 7b 所示。但 TiO₂ 的 折射率高达 2.55,不能直接用于单层减反射膜,因此,需要通 过引入孔隙调控薄膜的折射率或结合 SiO₂等低折射率材料, 可使薄膜在获得较高光学透过率的同时又有耐磨和自清洁 特性。Grosso等^[87]通过溶胶-凝胶法将 TiO₂制成纳米圆环阵 列,并结合 SiO₂ 介孔薄膜制备了双层减反射膜,该膜显示出



图7 (a)超疏水表面和(b)TiO₂ 光催化分解亲水自清洁的原理图^[13]; (c) MgF₂-SiO₂ 双层减反射膜的透过谱及表面疏水性^[82];(d) SiO₂&TiO₂ 双壳减反射膜耐磨特性测试前(黑)后(红)的光学透过率对 比以及相对于SiO₂ 单壳减反射膜更好的表面亲水性^[88](电子版为彩 图)

Fig.7 Schematic diagram of the the self-cleaning process: (a) superhydrophobic surface and (b) hydrophilic surface via TiO_2 photocatalytic decomposition^[72]; (c) transmittance curves and surface hydrophobicity of MgF₂ SiO₂ double-layer broadband antireflective coatings^[82]; (d) change in transmittance of the SiO₂&TiO₂ double-shell hollow nanosphere (DSHN) thin films before(black) and after(red) abrasion and the better surface hydrophilicity compared with SiO₂ hollow nanosphere (HN) thin films^[88]

较好的减反射和自清洁效果。He 等^[88]制备了一种 TiO₂包 覆 SiO₂ 空心球的双壳减反射膜,该薄膜在可见光区域的透过 率高达 99.4%,同时具有耐磨特性以及 TiO₂ 固有的超亲水和 高光催化活性,如图 7d 所示。

3.2 防尘

日照充足的地区是光伏发电站安装的优选区域,而这些 区域多为沙漠或干旱少雨的地区。由于沙尘较多且没有足 够的自然降雨来清洁光伏组件表面的沙尘污染物,前述自清 洁减反射膜无法发挥有效的作用^[39]。研究发现,防尘减反射 膜可以通过调控表面颗粒的静电吸附作用^[30],使在倾斜光伏 组件表面上的沙尘可通过重力、自然风力或机械力的作用被 去除。通常这种防尘减反射膜具有较低的表面粗糙度,即低 比表面积。Nishioka 课题组对聚光太阳电池的防尘进行了系 统的研究^[91-94],他们对 PMMA 聚光镜上的两类防尘涂层进行 了对比研究,通过静电测试实验证实防尘的原因是表面静电 荷累积减少。Löbmann 等^[95-96] 通过室内外沙尘实验证实了 两种不同 SiO₂ 颗粒尺寸复合的薄膜具有明显的防尘特性。 然而,迄今为止,防尘实验的标准化测试方法尚未建立,且不 同地域的污染物种类、颗粒尺寸也存在差异,因此,完全阐明 防尘机理仍存在着一定的困难。

4 结语与展望

减反射膜在光伏组件封装玻璃方面已得到了广泛的应 用,尤其是纳米实心颗粒和纳米空心球颗粒两种体系得到了 产业和学术界较多的关注。同时,纳米介孔和具有自清洁、 防尘等多功能的减反射膜也吸引着较多研究者的关注。然 而,光伏组件所处的环境复杂且气候多样,因此对减反射膜 的要求尤为苛刻,目前仍有许多待研究的问题,主要归纳如 下:(1)渐变折射率型多层或仿生减反射膜的机械强度、耐候 性和大面积均匀制备可行性有待进一步验证;(2)探索减小 单层减反射膜光学减反特性与机械特性、耐候性之间相互制 约的途径;(3)研究功能化减反射膜的大面积制备方法以及 在各类气候(如潮湿、干旱、炎热等)下的光学、机械特性和耐 候性;(4)定量研究各类减反射膜对不同地区光伏组件发电 量增益所起的作用。

参考文献

- 1 Shang A, Li X. Advanced Materials, 2017, 29(8), 1603492.
- 2 Green M A, Bremner S P.Nature Materials, 2016, 16(1), 23.
- 3 Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Science, 2016, 352(6283), aad4424.
- 4 Li X, Bi D Q, Yi C Y, et al. Science, 2016, 353(6294),58.
- 5 Saliba M, Matsui T, Seo J Y, et al. Energy & Environmental Science, 2016, 9(6), 1989.
- 6 Service R F.Science, 2016, 354(6317), 1214.
- 7 Green M A.Nature Energy, 2016, 1(1), 15015.
- 8 Zhou Z Z, Wu Z, Feng K P.Materials Review A: Review Papers, 2015, 29 (5),55(in Chinese).
- 周兆忠,吴喆,冯凯萍. 材料导报:综述篇,2015,29(5),55. 9 Yong S K, Walsh T M, Fei L, et al. Solar Energy Materials and Solar
- Cells, 2012, 102(3), 153. 10 Starowicz Z, Drabczyk K, Gawlinska K, et al. Metrology and Measurement
- Systems, 2018, 25(1),203. 11 Liu L Q, Wang X L, Jing M, et al. Advanced Materials, 2012, 24(47),
- 6318.
- 12 Raut H K, Ganesh V A, Nair A S, et al. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10), 3779.
- 13 Yao L, He J H.Progress in Materials Science, 2014, 61,94.
- 14 Chattopadhyay S, Huang Y F, Jen Y J, et al. Materials Science and Engineering R, 2010, 69(13), 1.
- 15 Mazur M, Wojcieszak D, Kaczmarek D, et al. Applied Surface Science, 2016, 380, 165.
- 16 Lu Y H, Zhang X P, Huang J H, et al. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(18), 3392.
- 17 Mazur M, Wojcieszak D, Domaradzki J, et al. Opto-electronics Review, 2013, 21(2),233.
- 18 Li J, Lu Y H, Lan P J, et al. Solar Energy, 2013, 89, 134.
- 19 Li J , Lan P J, Xu H, et al. Journal of Applied Physics, 2012, 112(9), 093517.
- 20 Xiao B , Xia B B, Lv H B, et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 64(2),276.
- 21 Ye L Q, Zhang Y L, Zhang X X, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 111,160.
- 22 Zhang Y, Gao F M, Gao L H, et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 62(2), 134.
- 23 Carnegie M R, Sherine A, Sivagami D, et al. Journal of Sol-Gel Science

and Technology, 2015, 78(1), 176.

- 24 Rayleigh L.Proceedings of the London Mathematical Society, 1879, s1-11 (1), 51.
- 25 Zhao Y X, Chen F, Shen Q, et al. Progress in Electromagnetics Research, 2014, 145,39.
- 26 Xi J Q, Schubert M F, Kim J K, et al. Nature Photonics, 2007, 1(3), 176.
- 27 Sun C H, Jiang P, Jiang B. Applied Physics Letters, 2008, 92(6), 061112.
- 28 Heo S Y, Koh J K, Kang G, et al. Advanced Energy Materials, 2014, 4 (3),1300632.
- 29 Chen L, Wang Q K, Chen W, et al. Solar Energy, 2018, 163, 519.
- 30 Kim D H, Dudem B, Jung J W, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(15), 13113.
- 31 Aydin C, Zaslavsky A, Sonek G J, et al. Applied Physics Letters, 2002, 80(13), 2242.
- 32 Toma M, Loget G, Corn R M.Nano Letters, 2013, 13(12),6164.
- 33 Dudem B, Heo J H, Leem J W, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(20),7573.
- 34 Peng Y J , Huang H X, Xie H.Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 171,98.
- 35 Manzoor S, Yu Z J, Ali A, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 173,59.
- 36 Min W L, Jiang B, Jiang P.Advanced Materials, 2008, 20(20), 3914.
- 37 Mu Q H, Li Y G, Wang H Z, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 365(1), 308.
- 38 Wang X X, Yang Z H, Gao P Q, et al. Optics Express, 2017, 25(9), 10464.
- 39 Lu Y H, Chen Z C, Ai L, et al. Solar RRL, 2017, 1(10), 1700084.
- 40 Liu L, Cao Y, He J H, et al. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(2-3), 248 (in Chinese).

刘莉,曹摇,贺军辉,等. 化学进展, 2013, 25(2-3), 248.

- 41 Shin J H, Kim Y D, Choi H J, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 126,1.
- 42 Kuo M L, Poxson D J, Kim Y S, et al. Optics Letters, 2008, 33(21), 2527.
- 43 Van de Groep J, Spinelli P, Polman A. Nano Letters, 2015, 15(6), 4223.
- 44 Choi K, Yoon Y, Jung J, et al. Advanced Optical Materials, 2017, 5(3), 1600616.
- 45 Wang Y, He M Y, Chen R Y. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (4),1609.
- 46 Yang Z Y, Zhu D Q, Lu D S, et al. Optical and Quantum Electronics, 2003, 35(12),1133.
- 47 Buskens P, Burghoorn M, Mourad M C D, et al. *Langmuir*, 2016, 32 (27),6781.
- 48 Zhang J. Preparation and functionalization of hollow silica nanosphere antireflection coatings towards photovoltaic applications. Ph.D. Thesis, University of Chinese Academy of Sciences, China, 2018 (in Chinese). 张景. 光伏用空心球 SiO₂ 减反射膜的制备及其功能化研究. 博士学 位论文,中国科学院大学, 2018.
- 49 Fujihara S, Tada M, Kimura T.Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19(1-3), 311.
- 50 Fujihara S, Kadota Y, Kimura T. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 24(2), 147.
- 51 Yang H H, Park G C.Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2010, 11(1), 33.
- 52 Scheurell K, Noack J, Konig R, et al. Dalton Transactions, 2015, 44 (45), 19501.
- 53 Moghal J, Kobler J, Sauer J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2), 854.
- 54 Löbmann P.Nanomaterials, 2018, 8(5), 1.
- 55 Vicente G S, Bayón R, Germán N, et al. Thin Solid Films, 2009, 517 (10),3157.
- 56 Moulton H R.U.S. patent application, US2531945, 1950.
- 57 Stöber W, Fink A, Bohn E. Journal of Colloid Interface Science, 1968, 26,62.
- 58 Thomas I M.Applied Optics, 1992, 31(28), 6145.
- 59 Ye L Q, Zhang S M, Wang Q, et al. RSC Advances, 2014, 4(67), 35818.

- 60 Sun J H, Zhang Q H, Ding R M, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(31), 16684.
- 61 Guillemot F, Brunet-Bruneau A, Bourgeat-Lami E, et al. Chemistry of Materials, 2010, 22(9), 2822.
- 62 Du Y, Luna L E, Tan W S, et al. ACS Nano, 2010, 4(7), 4308.
- 63 Gao T, Jelle B P, et al. Applied Physics A, 2012, 110(1), 65.
- 64 Zhang X P, Lan P J, Lu Y H, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(3), 1415.
- 65 Hanaei H, Assadi M K, Saidur R.Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 59, 620.
- 66 Zhang D, Wang L, Qian H, et al. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 13(1), 11.
- 67 Zhang Z, Ge B, Men X, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490, 182.
- 68 Li T, He J H.Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 170, 95.
- 69 Li T, He J H. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(23), 5342.
- 70 Li X, Ai L, Zhang J, et al. Progress in Chemistry, 2018,30(6), 864(in Chinese).
- 李啸, 艾玲, 张景, 等. 化学进展, 2018, 30(6), 864.
- 71 Guo Z, Liu W, Su B L. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353(2), 335.
- 72 Howarter J A, Youngblood J P.Macromolecular Rapid Communications, 2008, 29(6), 455.
- 73 Lai Y, Tang Y, Gong J, et al. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (15), 7420.
- 74 Xu L, He J.ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6), 3293.
- 75 Gao L, Lu Y, Li J, et al. Holzforschung, 2015, 70(1), 1.
- 76 Chen Y T, Ma L, Yue Y, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 179, 247.
- 77 Sun M, Luo C, Xu L, et al. Langmuir, 2005, 21(19), 8978.
- 78 Gao L, He J.Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 400, 24.
- 79 Qu M N, Hou L G, He J M, et al. Progress in Chemistry, 2016, 28 (12), 1774(in Chinese).
 - 屈孟男, 侯琳刚, 何金梅, 等. 化学进展, 2016, 28(12), 1774.



Shenghua Lin received her B.S. degree in Materials Science and Engineering from China University of Mining and Technology in 2016. She is currently pursuing her Master's degree at Shanghai University and Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, under the supervision of Prof. Linjun Wang and Researcher Yuehui Lu. Her research has focused on sol-gel nanoimprinting of micro/ nanostructures for light-thermal management.

林昇华,2016年6月毕业于中国矿业大学(徐州),获得材料科学与 工程学士学位。现为上海大学与中国科学院宁波材料技术与工程研究 所联合培养的硕士研究生,在王林军教授和鲁越晖研究员的指导下进行 研究。目前从事溶胶-凝胶纳米压印微纳结构制备及其光热协同特性调 控研究。



Yuehui Lu received his Ph.D. degree from Hanyang University, Korea, in 2009. He is currently a researcher in Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences. He was selected by the Ningbo Leader Talents Project in 2012, and by the Zhejiang Qianjiang Talents Program in 2013. His current research interests include sol-gel derived multifunctional ARCs for PV modules, micro/nanostructures for light-thermal management in solar cells, and meta-

materials for passive radiative cooling. In recent years, he has undertaken more than 10 projects of the National Natural Science Foundation and provincial and ministerial level projects, including 3 national natural science funds, more than 30 academic papers indexed by SCI, and 10 invention patents, of which 4 have been authorized.

鲁越晖,2009年毕业于韩国汉阳大学物理专业,获理学博士学位。 现任中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员、博士生导师。2012 年入选宁波市领军拔尖人才培养工程,2013年入选浙江省钱江人才计 划。当前主要从事溶胶-凝胶光伏玻璃减反射多功能涂层、太阳电池微 纳光热协同管理及超异材料被动辐射制冷等研究领域。近年来,先后承

- 80 Niu Y Y, Wang X D, Yao L F, et al. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(5), 499(in Chinese).
 - 牛彦彦, 王晓栋, 姚兰芳, 等. 无机材料学报, 2016, 31(5), 499.
- 81 Xue C H, Jia S T, Zhang J, et al. Science and Technology of Advanced Materials, 2010, 11(3), 033002.
- 82 Bao L, Ji Z, Wang H, et al. Langmuir, 2017, 33(25), 6240.
- 83 Si F F, Zhang L, Zhao N, et al. Progress in Chemistry, 2011, 23(9), 1831(in Chinese).
 - 斯芳芳, 张靓, 赵宁, 等. 化学进展, 2011, 23(9), 1831.
- 84 Rico V, Romero P, Hueso J L, et al. Catalysis Today, 2009, 143 (3-4), 347.
- 85 Liu Z Y, Zhang X T, Murakami T, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(11), 1434.
- 86 Cai J G, Ye J F, Chen S Y, et al. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6), 7575.
- 87 Faustini M, Nicole L, Boissiere C, et al. Chemistry of Materials, 2010, 22(15), 4406.
- 88 Yao L, He J H, Geng Z, et al. Nanoscale, 2015, 7(30), 13125.
- 89 Sayyah A, Horenstein M N, Mazumder M K. Solar Energy, 2014, 107, 576.
- 90 Ghazi S, Sayigh A, Ip K. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 33, 742.
- 91 Nabemoto K, Sakurada Y, Ota Y, et al. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(10), 10ND11.
- 92 Sueto T, Ota Y, Nishioka K. Solar Energy, 2013, 97, 414.
- 93 Hirohata T, Ota Y, Nishioka K.Applied Mechanics and Materials, 2013, 372,575.
- 94 Hirohata T, Ota Y, Nishioka K. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(8),08KE09.
- 95 Glaubitt W, Löbmann P. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 59(2),239.
- 96 Bahattab M A, Alhomoudi I A, Alhussaini M I, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 157,422.

(责任编辑 杨 霞)

担国家自然科学基金和省部级项目 10 余项,其中主持国家自然科学基金 3 项,发表 SCI 检索学术论文 30 余篇,申报发明专利 10 余项,其中已 授权 4 项。



Linjun Wang received his M.S. and Ph.D. degrees in Shanghai University in 1997, 2002, respectively. He is currently a professor, doctoral tutor, executive vice president of Shanghai University, appointed as vice president of Shanghai New Materials Association, member of Electronic Materials Committee of China Electronics Society, member of China Vacuum Society Electronic Materials and Components Committee, Shanghai Institute of Metals Member of the Material Professional

Committee. He is the winner of the Shanghai Yucai Award, the outstanding young teachers of Shanghai University, the outstanding teachers of Baosteel, the Shanghai Qixing Project and the "Excellent Teacher of Intel". His research interests include wide bandgap semiconductor materials (diamond film, ZnO film, CdZnTe crystal and film) and devices, optoelectronic device design and process, photovoltaic materials and devices and other research areas. In recent years, he has undertaken more than 20 projects of the National Natural Science Foundation and provincial and ministerial level projects, including 5 national natural science funds, more than 200 academic papers indexed by SCI, and 60 invention patents, of which 21 have been authorized.

王林军,1997年毕业于上海大学半导体物理与器件物理专业,获理学硕士学位,2002年毕业于上海大学材料学院材料学专业,获工学博士学位。现任上海大学材料学院教授、博士生导师、常务副院长,上海市新材料协会副会长、中国电子学会电子材料专业委员会委员、中国真空学会电子材料与元器件专业委员会委员、上海金属学会半导体材料专业委员会委员。上海市育才奖、上海市高校优秀青年教师、"宝钢优秀教师"、上海市启明星计划、"Intel优秀教师"获得者。主要从事宽禁带半导体材料(金刚石薄膜,ZnO薄膜、CdZnTe 晶体与薄膜)与器件、光电器件的设计和工艺、光伏材料与器件等研究领域。近年来,先后承担国家自然科学基金和省部级项目 20 余项,其中主持国家自然科学基金 5 项,发表SCI检索学术论文 200 余篇,申报发明专利 60 项,其中已授权 21 项。