

氧化锌纳米线耦合硅金字塔微纳复合结构的制备及其自清洁特性研究

吴以治 许小亮

Fabrication of ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structure, and its self-cleaning

Wu Yi-Zhi Xu Xiao-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 096801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.096801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.096801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ag 缓冲层对 ZnO:Al 薄膜结构与光电性能的改善

Structural and photoelectrical properties of AZO thin films improved by Ag buffer layers

物理学报.2017, 66(2): 027702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027702>

控制纳米结构以调控氧化锌的发光、磁性和细胞毒性

Tuning the photoluminescence, magnetism and cytotoxicity of ZnO by tailoring the nanostructures

物理学报.2015, 64(9): 097702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097702>

氧化锌纳米颗粒薄膜的近紫外电致发光特性研究

Near ultraviolet luminescence characteristics of ZnO nanoparticle film

物理学报.2014, 63(15): 157702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157702>

多台阶器件结构深层表面光刻工艺优化

The optimization of lithography process on the deep multi-stepped surface

物理学报.2012, 61(20): 206801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206801>

新型添加剂对单晶硅表面金字塔形貌的影响

The influence of new additive in alkaline solution on the shape of pyramid on the monocrystal Si surface

物理学报.2012, 61(6): 066803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.066803>

氧化锌纳米线耦合硅金字塔微纳复合结构的制备及其自清洁特性研究*

吴以治^{1)†} 许小亮²⁾

1)(天津工业大学理学院, 天津 300387)

2)(中国科学技术大学物理学院, 合肥 230026)

(2017年1月9日收到; 2017年1月27日收到修改稿)

光伏器件粉尘堆积伴随的遮光效应极其严重, 可导致太阳能电池的光电转换效率降低一半以上, 这是任何其他提高光伏器件性能的高新技术所不能弥补的. 本文根据 Cassie-Baxter 理论构建出一种基于光伏器件应用的超疏水自清洁微纳复合结构, 即氧化锌纳米线耦合硅金字塔. 通过调控硅金字塔的尺寸和均匀性, 使其尺寸效应不被遮盖以符合存在微米构型的疏水要求, 同时尽量不破坏硅光伏器件绒面的减反性能. 本文采用水热法在金字塔表面生长氧化锌纳米线的方案, 通过系统的实验设计, 首次成功地制备了符合光伏器件应用的接触角高达 154° , 且接触角滞后小于 10° 的超疏水自清洁微纳复合结构. 此外, 我们不仅发现硅金字塔的刻蚀存在“高温促进硅金字塔刻蚀”的温度效应和硅金字塔顶部有“圆润-方正-圆润”的时间效应, 还从物理上对高温促进刻蚀、晶体的各向异性刻蚀导致的硅金字塔和我们所制备的氧化锌纳米线耦合硅金字塔复合结构的陷光效应等进行了比较充分的分析.

关键词: 硅金字塔, 氧化锌纳米线, 超疏水自清洁, 微纳复合结构

PACS: 68.47.Fg, 77.55.hf, 79.60.Jv, 68.08.Bc

DOI: 10.7498/aps.66.096801

1 引言

随着环境污染和能源需求的挑战越来越严峻, 利用光伏器件开发太阳能成为世界各国研究人员的热点课题. 目前对光伏器件的研究主要聚焦于器件本身的设计、改良和新型器件研发, 而对光伏器件的粉尘堆积影响并没有给予足够的重视, 少有文献报道. 埃及的 Elminir 研究组仔细地研究了粉尘对太阳能收集器的影响, 他们指出粉尘污染可造成光伏器件性能的极大降低, 因为光透过率在粉尘遮蔽下的减少量可高达 52.54%(7个月不清洁)^[1]. 在中国特殊的国情下, 光伏器件遭受了更严重的粉尘污染, 尤其应该关注粉尘对光伏发电的影响. 目前

企业界对光伏组件的清洁无有效手段, 一般采取人工擦拭方式去除污染, 擦拭频率视当地污染程度不同而异. 例如, 在山东曲阜某地人工清洁光伏组件频率高达 1 周一次, 而这种方式不仅耗时耗财耗力 (雇人清洁 1 片面积为 0.56 m^2 太阳能电池组件成本为 0.2 元), 还有触电和损坏电池等风险. 以山东曲阜一个 1.98 万千瓦的小型光伏电站为例估算人工清洁成本: 该电站共有 3600 组太阳能电池阵列, 每组太阳能电池阵列包含 22 片太阳能电池组件, 每片太阳能电池组件面积为 0.56 m^2 , 在当地该电站大约可以发电 19.8 兆度, 收益大约为 1980 万元 (已计入国家和地方政府补贴, 每度电电价按 1 元估算), 每片太阳能电池组件目前的清洁成本为 0.2 元, 1 年清洁成本为 $3600 \times 22 \times 0.2 \times 365/7 \approx 83$ (万

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504264) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuyizhi@tjpu.edu.cn

元), 占收益的 4.2%, 显然应该引起足够的重视. 太阳能电池的粉尘污染这一挑战有望通过仿生疏水自清洁技术来克服^[2]. 处于 Cassie 态的液体完全不浸润粗糙固体表面^[3], 可以实现类似荷叶的自清洁功能, 即只要利用天然雨水或者洒以少量的水就可以保持表面清洁. 遗憾的是目前报道的疏水自清洁方面的文献聚焦于自清洁本身或者用于油水分离应用^[3-7], 并未考虑到光伏器件方面的应用. 本文根据 Cassie-Baxter 自清洁理论^[8], 提出一种基于光伏器件应用的超疏水自清洁微纳复合结构, 即氧化锌纳米线复合硅金字塔结构.

关于单晶硅的制绒技术已有不少文献报道, 主要包括化学腐蚀法、光刻法和反应离子刻蚀法等^[9-11]. 其中, 化学腐蚀法备受科研与工业界青睐, 因为它成本低廉、工艺简单且生产效率高. 目前通常采用磷酸钠 (Na_3PO_4)、次氯酸钠 (NaClO)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、硅酸钠 (Na_2SiO_4) 和氢氧化钠 (NaOH) 等碱性溶液腐蚀硅材料^[12-14], 利用这些腐蚀剂对单晶硅材料不同晶面的腐蚀速率不同而形成金字塔状的绒面结构. 上海交通大学的冯士猛研究组还利用自制的新型添加剂制备小金字塔构成的绒面, 他们认为小金字塔有利于提高少子寿命^[15,16]. 这些文献报道的技术各有千秋, 但出发点都是以尽量减少光反射回自由空间为目的, 均匀而小尺寸的硅金字塔成了不二选择. 然而, 根据 Cassie-Baxter 理论, 单纯的微米结构或者太小的微观结构都不足以构建疏水自清洁所需的粗糙表面. 特别值得一提的是金字塔结构的微米尺寸效应不能被遮盖, 否则将不利于疏水自清洁. 本文通过调控金字塔的各种参数, 获得了合适的“大”微米尺度且分布均匀的硅金字塔, 所获得的绒面也有很好的减少光反射效果. 为了进一步提高由硅金字塔构成的绒面的自清洁效果, 同时减少光反射, 我们在硅金字塔表面上生长氧化锌纳米线, 从而形成微米与纳米的复合结构. 水滴在这种复合结构上的黏附力要小于单纯的硅金字塔微米结构, 可以获得更好的液体滚动性能^[6,7]. 氧化锌纳米线的生长方法有气-液-固法和水热法等多种方法^[17-19]. 本文采用环境友好、与工业化应用兼容度高的水热法^[20,21]生长氧化锌纳米线, 最终成功地制备了符合光伏器件应用的超疏水自清洁的氧化锌耦合硅金字塔结构, 其接触角高达 154° , 而接触角滞后仅

为 9° . 该微纳复合结构有望在单晶硅太阳能电池甚至多晶硅太阳能电池中获得应用.

2 实验

2.1 实验材料与设备

单硅晶片的参数为 p 型 (100), 电阻率小于 $0.05 \Omega\cdot\text{cm}$, 采购于上海元晶光电科技有限公司. 异丙醇、氢氧化钾、脱水醋酸锌和六亚甲基四胺这些试剂达到化学纯要求, 从国药集团化学试剂有限公司购买. 而实验所用的去离子水的电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. 硅金字塔和生长硅纳米线后的样品形貌用型号为 JSM-6700F 扫描电子显微镜 (SEM) 进行观测; 样品的自清洁性能用上海梭伦信息科技有限公司产的接触角仪测试, 测试接触角和接触角滞后时使用的水滴体积为 $4 \mu\text{L}$.

2.2 实验过程

氧化锌纳米线耦合硅金字塔微纳复合结构的制备流程如图 1 所示. 首先按照标准的 RCA 程序清洗硅片, 然后在氮气氛围下吹干硅片 (尺寸为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$) 并封存于玻璃培养皿中备用. 配制去离子水 ($\text{DI H}_2\text{O}$)、异丙醇和氢氧化钾 (KOH) 的混合液, 用于刻蚀硅金字塔. 具体方法为将包含 $80 \text{ mL DI H}_2\text{O}$, 20 mL 的异丙醇和 2.9598 g 的 KOH 的混合液 (根据不同需求改变配比) 倒入塑料烧杯, 放入 1 片待刻蚀的硅样品并密封塑料烧杯. 将烧杯置于已经设定好特定温度的水浴锅中加热一定时间. 刻蚀完成后可得有硅金字塔微米结构的样品, 样品用去离子水涮洗干净后, 在氮气氛围中吹干. 为了使纳米线的结晶性和附着硅基底的能力更强, 我们采用籽晶生长法合成氧化锌纳米线: 首先使用磁控溅射仪沉积 10 nm 氧化锌薄膜, 然后用马弗炉在 550°C 环境下退火 1 h 获得含有氧化锌籽晶的硅金字塔样品; 其次, 将已经沉积氧化锌籽晶的硅金字塔样品垂直放置在生长氧化锌的营养液 (脱水醋酸锌和六亚甲基四胺的浓度均为 0.1 mol/L) 中, 在 150°C 下生长 12 h ; 最后, 将已生长氧化锌纳米线的样品用去离子水涮洗干净后, 再用氮气吹干. 至于样品的表面修饰方法可以参见文献^[22], 在此不再赘述.

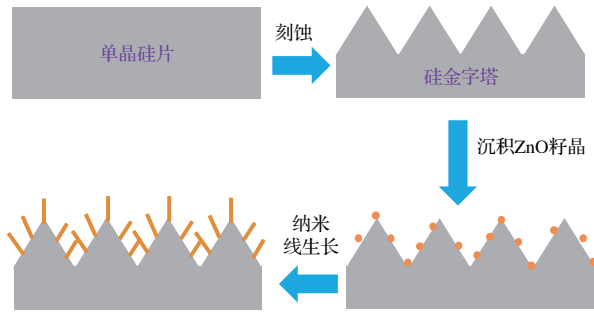


图1 (网刊彩色) 氧化锌纳米线耦合硅金字塔的实验流程图
Fig. 1. (color online) Scheme of procedure to harvest hierarchical structure consisting of silicon pyramid and ZnO nanowires.

3 结果与讨论

关于自清洁技术, 目前主要有 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型 [8,23] 两种, 前者适用于液珠与粗糙表面接触且液体可以浸润到粗糙结构内部, 而后者适用于液珠无法渗入粗糙结构的情况. 一般而言, Cassie-Baxter 模型所涉及的自清洁涂层疏水性能更佳, 因此在阐述本文所设计的粗糙结构前, 有必要对 Cassie-Baxter 模型进行适当介绍, 该模型是基于 Yong's 方程的改良. 先考虑液滴在光滑平整的表面, 根据张力平衡关系可知

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \quad (1)$$

其中 γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL} 分别为气-液界面处、气-固界面处和液-固界面处的表面张力. 若表面不再平整光滑而是粗糙表面, 由于表面张力的作用, 液滴无法进入到粗糙结构内部, 而是架在粗糙结构和气孔之上. 设液滴与固体接触的面积分数为 f_1 , 而其与气孔接触的面积分数为 f_2 , $f_1 + f_2 = 1$; 液珠对固体和气体这两种组分的本征接触角分别为 θ_Y 和 θ . 此时, Yong's 方程改写为

$$\cos \theta_A = f_1 \cos \theta_Y + f_2 \cos \theta, \quad (2)$$

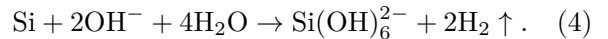
其中, θ_A 是粗糙面上的表观接触角. 考虑到空气对水的接触角是 $\theta = 180^\circ$, 设被浸润部分粗糙因子为 r , 则表观接触角可以写为

$$\begin{aligned} \cos \theta_A &= f_1 \cos \theta_Y + f_1 - 1 \\ &= r f_1 \cos \theta_Y + f_1 - 1. \end{aligned} \quad (3)$$

从方程 (3) 可以看出: 固体表面的粗糙程度和表面化学组分共同决定了最终的接触角大小. 我们通常可以通过试剂修饰固体表面降低其表面能, 构建

适合的粗糙结构来增大接触角, 增强自清洁涂层的疏水性能. 根据传统光伏器件制绒理论, 硅金字塔应该要小而均匀, 以便减少光反射, 同时金字塔形貌应该尽量圆润, 以减少金字塔内的应力, 增强少数载流子的寿命. 然而, 考虑到疏水性自清洁要求, 这种选择并不可取. 因为单一的纳米结构或者微米结构虽然也能达到不错的疏水性, 但由于液珠与接触面的面积比较大导致液珠在粗糙面的滚动性能差. 水珠在单纯的微米粗糙结构、单纯的纳米粗糙结构和微纳米复合结构的黏附力从大到小依次是 $F(\text{微米}) > F(\text{纳米}) > F(\text{微纳复合})$, 而水珠的滚动性能与黏附力成反比, 所以微米与纳米复合结构才是最佳选择. 本文提出通过“硅金字塔微米结构-氧化锌纳米线”复合结构实现超疏水自清洁. 这种复合结构除了可以增大接触角以外, 还能降低液珠的滚动角, 有利于自清洁.

硅 (111) 面每个硅原子仅有 1 个悬挂键, 表面悬挂键密度小; 而硅 (100) 每个硅原子有两个悬挂键, 悬挂键密度大. 一般地, 碱性刻蚀液与硅的反应速率决定于悬挂键的密度. 所以在碱性溶液中, 硅 (100) 面的刻蚀速率比硅 (111) 面的刻蚀速率要快数倍甚至十几倍 [10,24], 从而能够刻蚀出金字塔状的形貌. 碱性刻蚀液对单晶硅的刻蚀所涉及的化学反应方程式为



从物理上看, 单晶硅的这种各向异性刻蚀可以解释如下: 单晶硅的晶格结构等价于一个面心立方晶格相对另一个面心立方晶格沿着体对角线方向平移了 1/4 对角线长度, 所以硅 (111) 面是原子密排晶面. 因此, 化学刻蚀对硅 (111) 面比硅 (100) 面更加困难、缓慢. Seidel 等 [25] 从更加深层的物理上指出硅的各向异性刻蚀是源于刻蚀液与硅的费米能级差异. 在氧化步骤中, 4 个氢氧根离子与硅的表面原子作用, 导致 4 个电子注入单晶硅的导带. 由于空间隔离层的存在, 这些电子局域化在晶体表面. 氢氧根离子与硅表面原子的作用导致方向键的破坏, 硅与氢氧根离子各自表面态电子进入导带, 该步骤相当受限. 而在还原步骤中, 注入电子与水分子相互作用形成新的氢氧根离子和氢气. 注意这些在硅表面产生的氢氧根离子是用于氧化反应的消耗而不是电解质消耗, 因为电解质会由于硅表面的负电性产生的排斥力而远离晶体表面. 这种氧化

还原的过程直至单晶硅与液体的费米能级相同才停止.

异丙醇对硅金字塔刻蚀的影响如图2所示. 显然, 在没有异丙醇参与的情况下, 所获得的硅样品表面微观形貌非常不理想, 并没有形成硅金字塔形貌(图2(a)). 这是因为异丙醇虽然没有直接参与化学反应, 但是它能够有效降低溶液的表面张力, 进而增加硅片的浸润性. 这样, 反应物不仅能更好地吸附到硅样品表面并参与化学反应, 还能帮助氢气泡脱吸附, 有效地防止气泡对反应物的遮挡. 作为对照实验, 加入20 mL异丙醇的刻蚀液对单晶硅的刻蚀效果如图2(b)所示. 从图2(b)可以看出, 此时已经较好地形成了硅金字塔结构, 但是金字塔的大小非常不均匀, 有的尺寸高达20多微米, 而有的却不足1 μm , 这是不利于自清洁应用的.

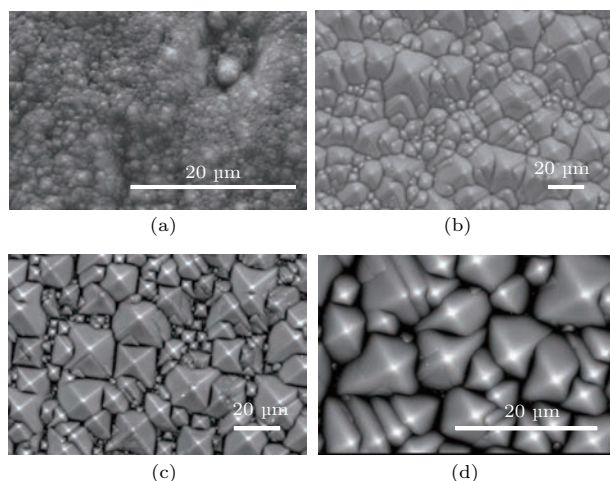


图2 异丙醇和刻蚀温度对硅金字塔形貌的影响 (a) 和 (b) 的刻蚀温度和时间相同, 分别为95 $^{\circ}\text{C}$ 和1 h, 刻蚀液都包含0.7 g KOH, 但(a)不含异丙醇且去离子水为100 mL, 而(b)包含20 mL异丙醇且去离子水为80 mL; (c) 和 (d) 的刻蚀温度分别为90 $^{\circ}\text{C}$ 和95 $^{\circ}\text{C}$, 其他条件相同, 如刻蚀时间为1 h、刻蚀液包含80 mL DI H_2O , 2.9598 g KOH 和20毫升异丙醇

Fig. 2. Etching silicon without (a) and with (b) 20 mL isopropanol and other conditions are the same: the temperature, time and mass of KOH are 95 $^{\circ}\text{C}$, 1 h and 0.7 g, respectively. Etching silicon with different temperatures: (c) 90 $^{\circ}\text{C}$ and (d) 95 $^{\circ}\text{C}$. Other conditions such as time of 1 h, and mixture of 80 mL DI water, 2.9598 g KOH and 20 mL isopropanol are the same.

我们探究了反应温度对硅金字塔形貌的影响, 结果如图2(c)和图2(d)所示. 根据常识可知, 温度越高反应速率越快, 温度只改变反应所需时间, 似乎不应该对刻蚀形貌有影响. 然而, 图2(c)和

图2(d)显示两者虽然都形成了金字塔结构, 但是越高温越容易产生均匀分布的金字塔结构. 我们认为, 这与氢气泡的脱吸附有关. 温度越高, 氢气泡受热膨胀与体积增加越快, 相应的浮力增加, 克服气泡对硅基底的附着能力也越强, 进而造成氢气泡的快速脱吸附. 而气泡脱离硅基底后, 反应物就能与硅基底充分接触, 从而形成更加均匀分布的金字塔形貌. 这就是高温会产生更均匀硅金字塔的物理原因.

从图3可知, 不同的KOH浓度对硅金字塔的形貌有一定的影响, 浓度偏小时, 刻蚀不充分, 容易形成大小不均一的金字塔, 而且金字塔顶趋于圆润分布(图3(a)). 而太大的KOH浓度会造成刻蚀速率过快, 通过阻碍金字塔“成核”来促进金字塔“生长”, 最终形成巨大的硅金字塔结构并伴随少量的小金字塔(图3(c)). 虽然这样的结构本身不影响自清洁性能, 但该结构对光的反射会增加, 不利于光伏器件应用. 因此, 通过使用适量的KOH获得合适的腐蚀速率是必要的. 最终, 我们发现对于100 mL的刻蚀液、2.9598 g的KOH是比较适宜的, 能够获得尺寸比较均一的硅金字塔(图3(b)), 硅金字塔尺寸为8—11 μm . 该尺寸的金字塔不仅有利于自清洁而且对光的减反性能影响也不大.

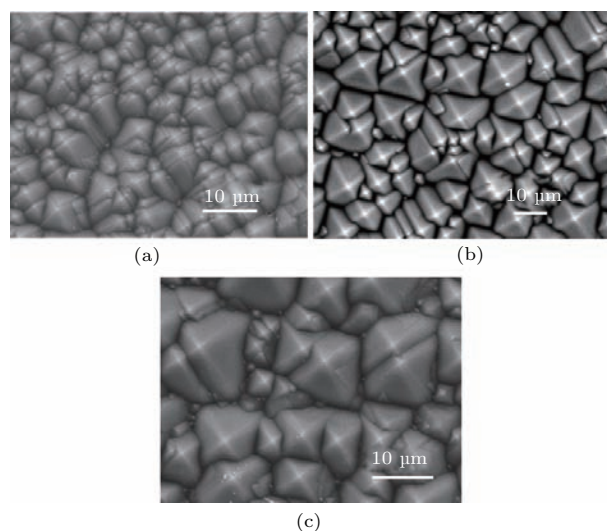


图3 氢氧化钾浓度效应 (a) 1.4799 g; (b) 2.9598 g; (c) 3.5521 g; 除了刻蚀液中氢氧化钾含量不同外, 其他条件都相同, 如刻蚀温度为95 $^{\circ}\text{C}$, 刻蚀时间为1 h、刻蚀液包含80 mL DI H_2O 和20 mL异丙醇

Fig. 3. Etching silicon with different mass of KOH: (a) 1.4799 g; (b) 2.9598 g; (c) 3.5521 g. Other conditions such as temperature of 95 $^{\circ}\text{C}$, time of 1 h, and mixture of 80 mL DI water and 20 mL isopropanol are the same.

刻蚀时间对硅金字塔形貌的影响是比较容易理解而且可以预期的. 刻蚀时间太短时, 硅金字塔结构还没有较好地形成(图4(a)). 但是当刻蚀时间达到50 min以上时, 基本都能够形成较好的硅金字塔. 随着刻蚀时间的进一步延长, 我们发现硅金字塔并没有明显长大. 比较有意思的现象是, 硅金字塔顶部经历了“圆润-四方-圆润”的变化(图4(b)—(d)). 我们认为这是“多余的刻蚀”对金字塔进一步剪裁而得到的效果.

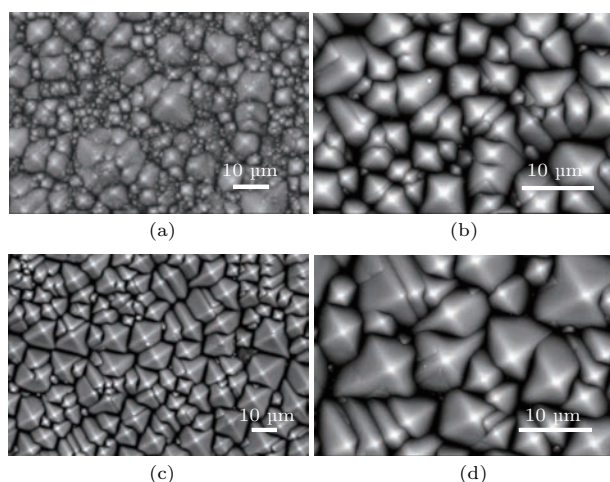


图4 刻蚀时间对硅金字塔形貌的影响 (a) 15 min; (b) 50 min; (c) 60 min; (d) 70 min; 除了刻蚀时间不同外, 其他条件都相同, 刻蚀温度为95 °C, 刻蚀液包含80 mL DI H₂O, 2.9598 g KOH和20 mL异丙醇

Fig. 4. Etching silicon with Different etching time: (a) 15 min; (b) 50 min; (c) 60 min; (d) 70 min. Other conditions such as temperature of 95 °C, and mixture of 80 mL DI water, 2.9598 g KOH and 20 mL isopropanol are the same.

为了获得良好的自清洁效果, 需要在硅金字塔上构建氧化锌纳米结构. 由于四方的金字塔结构, 有利于氧化锌籽晶的附着, 所以我们将60 min的刻蚀时间作为优选参数. 采用水热法成功地合成了氧化锌纳米线, 结果如图5(a)所示. 氧化锌纳米线已经密集地、完美地矗立在硅金字塔上, ZnO纳米线的外轮廓明显地显示出金字塔状, 这表明硅金字塔的微米结构并未被遮盖, 这是实现超疏水非常关键的因素. 此外, 通过更加细致的测量, 可知所获得的氧化锌纳米线的尺寸比较均一, 平均直径为136 nm.

从物理上分析, 这种氧化锌纳米线耦合硅金字塔微纳复合结构将比单纯的硅金字塔有更好的减少光反射回自由空间的性能. 如图5(b)所示, 以某种角度入射的光进入单纯的硅金字塔结构, 经过反射会碰到另外一个金字塔, 又再次被反射. 不同入

射角情况下, 光被反射的次数也不一样, 但显然相对平面硅, 光在金字塔硅内的光程大幅提高. 随着光每一次与硅接触, 都有部分光被吸收, 这导致从宏观上看硅金字塔呈现灰色. 在硅金字塔上进一步制备氧化锌纳米线时, 入射光由于有极大概率被氧化锌纳米进一步反射, 光几乎被完全囚禁在这种微纳复合结构中(如图5(c)所示), 最终被硅完全吸收, 这对硅太阳能电池效率的提高是非常有益的.

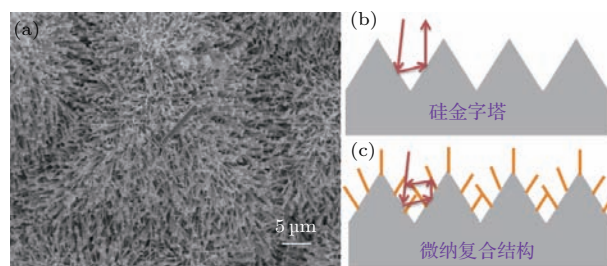


图5 (网刊彩色) (a) 生长氧化锌纳米线后的硅金字塔样品 SEM图; (b) 硅金字塔光反射示意图; (c) 硅-氧化锌微纳结构光反射示意图氧化锌纳米线生长条件为: 脱水醋酸锌和六亚甲基四胺的浓度均为0.1 mol/L, 在150 °C下生长12 h

Fig. 5. (color online) (a) SEM of ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structures, which is grown with the nutrient solution consisting of 0.1 mol/L of both zinc acetate dehydrate and hexamethylenetetramine, growing ZnO nanostructure at 150 °C for 12 h. The schematic diagrams of (b) light in silicon pyramid and (c) nanowire-silicon pyramid hierarchical structures.

虽然纯硅金字塔和微纳复合结构都经过十七氟癸基三甲氧基硅烷(HTMS)修饰降低表面能, 但简单的微米结构所构建的粗糙度还不足以获得超疏水表面(接触角仅为126°, 图6(a)), 这是因为水滴与微米结构的接触面积还比较大, 能够浸润到微米结构内部. 随着粗糙度的进一步提高, 液珠由于表面张力的作用无法渗入粗糙结构内部(形成Wenzel态的接触), 而是架在微观的粗糙结构(微米结构)与微观结构(纳米结构)之间的气孔之上. 由方程(2)和(3)可以得到简化的Cassie-Baxter复合接触方程^[8,26,27]:

$$\cos \theta_A = f(\cos \theta_Y + 1) - 1, \quad (5)$$

其中, θ_A 是粗糙面上的表现接触角, θ_Y 是液珠与平整表面接触时的本征接触角, f 是液珠与固体接触面积占总面积(包含液珠与固体接触面积和液珠与气孔接触面积)的比值. 显然, 构建微纳复合结构之后, 复合结构本身表面积的增加, 有效地减小了固体与液珠的直接接触面积并且增加了气孔, 更多的空气会被俘获在水珠与氧化锌纳米线的交界面,

以及 ZnO 纳米线之间. 这样, f 变小, 接触角 θ_A 得到了显著提高, 高达 154° (图 6 (b)).

此外, 我们还测量了氧化锌纳米线耦合硅金字塔微纳复合结构的接触角滞后 (图 6 (c)). 我们采用的测量方案参考了文献 [28, 29] 报道的方法. 从左至右缓慢定向移动样品台, 液滴形变稳定时 (即当固-液-气三相接触线发生移动瞬间), 样品的左右接触角视为前进角 (AA 为 160°) 与后退角 (RA 为 151°), 而接触角滞后为前进角和后退角的差值. 不难计算出氧化锌纳米线耦合硅金字塔微纳复合结构的接触角滞后仅为 9° , 这是由于微纳复合结构较好地减少了水滴在固体表面的吸附力以及不同表面张力导致的不同液-固相互作用的自然结果. 显然, 我们设计的微纳复合结构达到了超疏水性能, 具有良好自清洁的效果, 有望在太阳能电池中得到较好的应用.

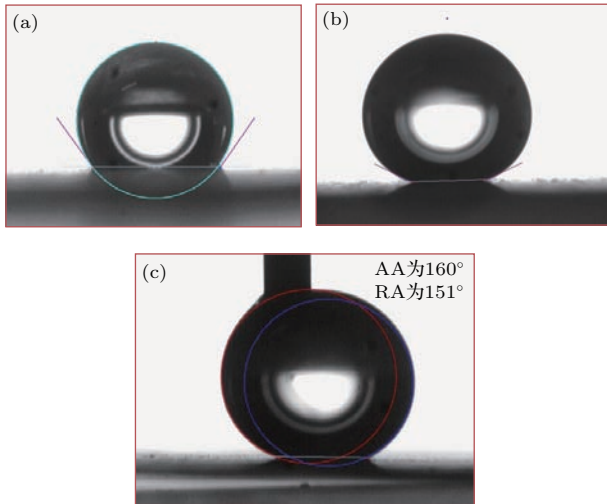


图 6 (网刊彩色) (a) 纯硅金字塔的自清洁性能, 接触角为 126° ; (b), (c) 氧化锌纳米线耦合硅金字塔微纳复合结构的自清洁性能, (b) 接触角为 154° , (c) 接触角滞后为 9°

Fig. 6. (color online) (a) Contact angle on silicon pyramid (126°); (b) contact angle on ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structure after heptadecafluorodecyltrimethoxysilane ($C_{13}F_{17}H_{13}O_3Si$, HTMS) treatment (154°); (c) the advancing and receding contact angles on ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structure film modified by HTMS.

4 结 论

我们根据自清洁理论成功地开发了一种基于光伏器件应用的氧化锌纳米线耦合硅金字塔的微纳复合结构. 该复合结构具有完美的超疏水性能, 既可以实现自清洁又可以减少光反射, 有望在太阳能电池中得到良好应用. 值得一提的是, 我们所

采用的方法不仅廉价、通用、环境友好而且所涉及的制备流程与半导体工艺兼容. 此外, 我们在刻蚀硅金字塔的过程中, 发现并分析了高温可以辅助氢气气泡脱吸附进而促进硅金字塔的刻蚀的新奇现象. 而金字塔随着刻蚀时间变化存在“圆润-方正-圆润”的“周期”变化. 这些新发现有利于更好地理解单晶硅的各向异性刻蚀并指导实际应用.

参考文献

- [1] Elminir H K, Ghitas A E, Hamid R H, El-Hussainy F, Beheary M M, Abdel-Moneim K M 2006 *Energ. Convers. Manage.* **47** 3192
- [2] Guo Z, Chen X, Li J, Liu J H, Huang X J 2011 *Langmuir* **27** 6193
- [3] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y Y, Lü H F, Lü L 2009 *Nanotechnology* **20** 165602
- [4] Gong M G, Liu Y Y, Xu X L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 106801
- [5] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056701
- [6] Wang H J, Yu J, Wu Y Z, Shao W J, Xu X L 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 5010
- [7] Yang Z, Wu Y Z, Ye Y F, Gong M G, Xu X L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126801
- [8] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [9] Inomata Y, Fukui K, Shirasawa K 1997 *Sol. Energy. Mat. Sol. C* **48** 237
- [10] Xiu Y, Zhu L, Hess D W, Wong C P 2007 *Nano Lett.* **7** 3388
- [11] Baek S, Kang G, Kang M, Lee C W, Kim K 2016 *Sci. Rep.* **6** 1
- [12] Zhou C L, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5777 (in Chinese) [周春兰, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2010 物理学报 **59** 5777]
- [13] Xi Z Q, Yang D R, Que D L 2003 *Sol. Energy. Mat. Sol. C* **77** 255
- [14] Xi Z Q, Yang D R, Dan W, Jun C, Li X H, Que D L 2004 *Renew. Energy.* **29** 2101
- [15] Tian J T, Feng S M, Wang K X, Xu H T, Yang S Q, Liu F, Huang J H, Pei J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 066803 (in Chinese) [田嘉彤, 冯仕猛, 王坤霞, 徐华天, 杨树泉, 刘峰, 黄建华, 裴俊 2012 物理学报 **61** 066803]
- [16] Pan S, Feng S M 2012 *Semicond. Optoelectron.* **33** 214 (in Chinese) [潘盛, 冯仕猛 2012 半导体光电 **33** 214]
- [17] Zhang T R, Dong W J, Keeter-Brewer, M, Konar S, Njabon R N, Tian Z R 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10960
- [18] Wang Z L, Song J H 2006 *Science* **312** 242
- [19] Lincot D 2010 *MRS Bull.* **35** 778
- [20] Saito N, Haneda H 2011 *Sci. Technol. Adv. Mat.* **12** 064707
- [21] Xu S, Wang Z L 2011 *Nano Res.* **4** 1013

- [22] Wang Z W, Cai J Q, Wu Y Z, Wang H J, Xu X L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 017802
- [23] Baxter S, Cassie A B D 1945 *J. Textile Institute Trans.* **36** T67
- [24] Nishimoto Y, Namba K 2000 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **61** 393
- [25] Seidel H, Csepregi L, Heuberger A, Baumgärtel H 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 3612
- [26] Liu Y, Lin Z Y, Lin W, Moon K S, Wong C P 2012 *ACS Appl. Mater. Int.* **4** 3959
- [27] Gao Y Q, Gereige I, El Labban A, Cha D, Isimjan T T, Beaujuge P M 2014 *ACS Appl. Mater. Int.* **6** 2219
- [28] Chen X H, Bin Yang G, Kong L H, Dong D, Yu L G, Chen J M, Zhang P Y 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 2656
- [29] Wang H, Yang Z, Yu J, Wu Y, Shao W, Jiang T, Xu X 2014 *Rsc Adv.* **4** 33730

Fabrication of ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structure, and its self-cleaning*

Wu Yi-Zhi^{1)†} Xu Xiao-Liang²⁾

1) (School of Science, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

2) (School of Physics Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 9 January 2017; revised manuscript received 27 January 2017)

Abstract

The transmittance diminishment of solar cells, caused by dust accumulation is higher than 52.54% every year (2006 *Energ. Convers. Manage.* **47** 3192), which greatly reduces their overall efficiencies of power conversion. Any other strategy for improving the photovoltaic device cannot compensate for this loss caused by the dust. However, this critical issue has not received much attention. In this work, a kind of self-cleaning coating consisting of ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structures is proposed to overcome the dust accumulation on the photovoltaic device. The principle of designing this self-cleaning is based on the Cassie-Baxter theory. Both the micron size effect for superhydrophobicity and the performance of anti-reflection of light of the substrate should be retained, which are the requirements of application of solar cell. The pyramid-like silicon (named “silicon pyramid”, hereafter) is fabricated by simple chemical etching. The effects of isopropanol, KOH, etching time, and etching temperature on the morphology of the silicon pyramid are investigated by using systematic statistical design and analysis method, to obtain the best distribution and size of the silicon pyramid. In the systematic statistical design and analysis method, the pick-the-winner rule is adopted. Eventually, we find that the optimized conditions for etching silicon pyramid (according the requirements of self-clean) are as follows: etching time is 60 min, etching temperature is 95 °C, and mixture is 80 mL DI water, 2.9598 g KOH and 20 mL isopropanol. Moreover, ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structures for the application of photovoltaic device are successfully hydrothermally grown on the substrate of silicon pyramid for the first time. The obtained self-cleaning coating consists of ZnO nanowire (with a diameter of 136 nm) and silicon pyramid (with a size of 8–11 μm). The surface of this coating possesses superhydrophobic properties, i.e., a water contact angle of 154° and a contact angle hysteresis of less than 10°, after being modified by heptadecafluorodecyltrimethoxysilane. Also, our obtained ZnO nanowire-silicon pyramid hierarchical structures have quite a good performance of anti-reflection, which appear gray in the normal environment. And the mechanism for it is postulated. Importantly, some new phenomena, such as “high temperature” improving the growth of silicon pyramid, are also revealed. Besides, the physical mechanism for “high temperature” improving the growth of silicon pyramid and anisotropic etching of silicon substrate is discussed. It is indicated that the anisotropic behavior is attributed to small difference in energy level (being a function of the crystal orientation) between the back-bond surface states. The method we proposed to achieve self-cleaning coating is versatile, reliable and low-cost, which is also compatible with contemporary micro- and nano-fabrication processes.

Keywords: silicon pyramid, ZnO nanowires, superhydrophobic, hierarchical structures

PACS: 68.47.Fg, 77.55.hf, 79.60.Jv, 68.08.Bc

DOI: 10.7498/aps.66.096801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504264).

† Corresponding author. E-mail: wuyizhi@tjpu.edu.cn