

树脂锚定 SiO<sub>2</sub> 粒子构建减反射表面模拟王宇<sup>1</sup>, 雷洪<sup>1\*</sup>, 李晓红<sup>2\*\*</sup><sup>1</sup>西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010;<sup>2</sup>西南科技大学数理学院, 四川 绵阳 621010

**摘要** 结合当前塑料基材表面构建减反射结构的现状和趋势, 使用 COMSOL Multiphysics 软件在可见光谱范围内研究了中空二氧化硅粒子(HSP)和 HSP-实心二氧化硅粒子混合对所构成的减反射表面的光学性能的影响。具体考察的因素包括:HSP 的尺寸、空心度、粒子间距、树脂覆盖高度、入射角和排布方式等几何参数。结果表明, 当采用半径为 100 nm 的 HSP, 且树脂覆盖粒子一半高度时, 在六方格子排布的 HSP 间隙掺入小尺寸实心二氧化硅粒子, 可在整个可见光谱范围内获得较低的反射率, 涂层的平均反射率可低至 0.24%。

**关键词** 薄膜; 中空二氧化硅; 涂层; 减反射; COMSOL Multiphysics 软件

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS221954

## 1 引言

现实生活中反射这种自然现象常常会带来各种困扰甚至安全风险。随着电子产品的普及, 市场对减反射(AR)功能的需求越来越多<sup>[1]</sup>。减反射涂层主要包括减反射层(单层、双层和多层涂层)和纳米结构阵列两种类型<sup>[2-4]</sup>。单层和双层结构通常只在一定波长和入射角范围内有减反射效果。多层涂层通过不同界面间发生的干涉来减少反射, 但需要严格控制各层薄膜的折射率和厚度, 对工艺精度要求高, 所需设备昂贵, 且存在涂层耐久性和机械稳定性差的问题。纳米结构阵列源于自然界中的蛾眼, 广泛借助梯度折射率的原理来减少材料表面的菲涅耳反射损失<sup>[5]</sup>, 提高入射效率。这种减反射结构的制备通常采用纳米压印原理, 可实现卷对卷生产。然而, 该方法需要使用具有精细结构的模板, 存在模板损耗快、大面积制备困难的问题<sup>[6-7]</sup>。

在制备减反射涂层的众多策略中, 获得低折射率材料(或结构)是关键。通过引入亚波长尺度的孔隙构建多孔膜结构是一种廉价且被广泛采用的策略<sup>[8]</sup>。由实心二氧化硅纳米粒子堆叠获得具有优异减反射效果的涂层是一种被普遍采用的简单方法<sup>[9-11]</sup>。然而, 这种堆积形成的多孔减反射结构存在力学性能差的问题, 且在长期使用中污染物很有可能进入粒子间开放的间隙中, 从而导致涂层减反射功能失效。以聚碳酸酯(PC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为代表的塑料基

板在替代无机玻璃方面具有广阔的市场潜力<sup>[12-13]</sup>。然而, 由于塑料基材和无机材料的表面性质差异巨大, 故无机材料上的减反射涂层制备技术很难移植到塑料基材上使用。在这样的背景下如何使中空二氧化硅粒子(HSP)与有机基材在低温条件下很好地结合, 对塑料基材表面减反射结构的构建提出了挑战。

采用低温固化树脂锚定 HSP 操作简便、成本低廉, 是非常具有工业化前景的策略。有别于通过实心粒子简单堆叠获得的涂层, HSP 的封闭空腔结构起到降低涂层折射率的作用, 而粒子间隙被树脂填充, 可有效避免出现污染物使减反射涂层失效的问题<sup>[14]</sup>。然而, 目前采用该策略制备减反射涂层会受到诸多因素的影响, 如涂覆液自身物化性能、涂覆与干燥过程中复杂的流体力学效应等。要获得性能优异的减反射涂层, 还有很多因素需要考虑和优化。若采用实验方法优化, 会存在不确定因素多、优化周期长、重复性差和可靠性差等问题。因此, 通过模拟仿真进行条件优化具有传统实验优化策略不可比拟的优势<sup>[15-18]</sup>。在本工作中, 利用 COMSOL Multiphysics 软件对树脂锚定 HSP 制备减反射涂层进行光学模拟, 较为系统地研究了 HSP 的尺寸、空心度(HD)、粒子间距、树脂覆盖高度、入射角和排布方式等因素对涂层光学性能的影响。所得结果为相关实验的进一步优化指明了方向。

## 2 模型与仿真

在 COMSOL Multiphysics 中采用三维建模进行

收稿日期: 2022-11-08; 修回日期: 2022-11-27; 录用日期: 2022-12-07; 网络首发日期: 2023-01-04

基金项目: 西南科技大学龙山学术人才科研支持计划(17LZX601, 18LZX547)

通信作者: \*honglei117@163.com; \*\*lixiaohong@swust.edu.cn

相关模拟。模型由塑料基底(高度为 300 nm)、中空二氧化硅、树脂和空气(高度为 300 nm)组成。根据一般光固化涂覆液的成分<sup>[19]</sup>,树脂材质选择为 PMMA。塑料基底的材质按 PC 进行材质参数设置。除了空气具有单位折射率外,考虑到色散效应,其余材料均使用复折射率定义。由于所研究的涂层由二氧化硅粒子通过周期性排布构成,因此采用周期性边界条件对最小单元结构进行模拟。考虑了三种粒子排布方式如图 1(b)~(d)所示: HSP 正方格子排布,即 HSP 以正方格子在 X-Y 平面排布;HSP 六方格子排布,即 HSP 以六方格子在 X-Y 平面排布;HSP 实心二氧化硅混合排布,即在以六方格子排布的 HSP 间隙插入小尺寸实心二氧化硅粒子。

对于 HSP 正方格子排布,采用 Floquet 周期性条件,对正方格子排布的最小单元(单个粒子)进行研究,如图 1(a)所示。考察了 HSP 的尺寸、HD、粒子间距、树脂高度和入射角对涂层反射率的影响。定义中空纳米

球的空腔半径与粒子半径的比值为二氧化硅的 HD。若设 HSP 按正方格子排布时相邻粒子的间距为  $d$ ,则设定纳米球到结构边缘的最小距离为  $d/2$ ,如图 1(e)所示。图 1(f)~(h)展示了树脂覆盖纳米球的不同程度。

对于 HSP 六方格子排布和 HSP-实心二氧化硅粒子混合排布,采用 Floquet 周期性条件,对两种排布方式的最小单元进行研究。HSP 六方格子排布的最小周期结构如图 1(c)中的矩形区域所示,短边长度等于粒子直径  $2R$ ,长边长度为短边长度的  $\sqrt{3}$  倍。HSP-实心二氧化硅粒子混合排布的最小周期结构如图 1(d)中的矩形区域所示。小尺寸的实心二氧化硅排列在大的 HSP 间隙中,并在 Z 轴方向上与 HSP 中心保持在同一水平高度。实心二氧化硅粒子的半径  $r$  设置为 HSP 半径  $R$  的 40%。HSP 相邻粒子间距为  $0.48R$ ,矩形的短边长度为  $2R + 0.48R$ ,长边长度为短边长度的  $\sqrt{3}$  倍。对于这两种排布方式,树脂覆盖高度均为 HSP 高度的一半。

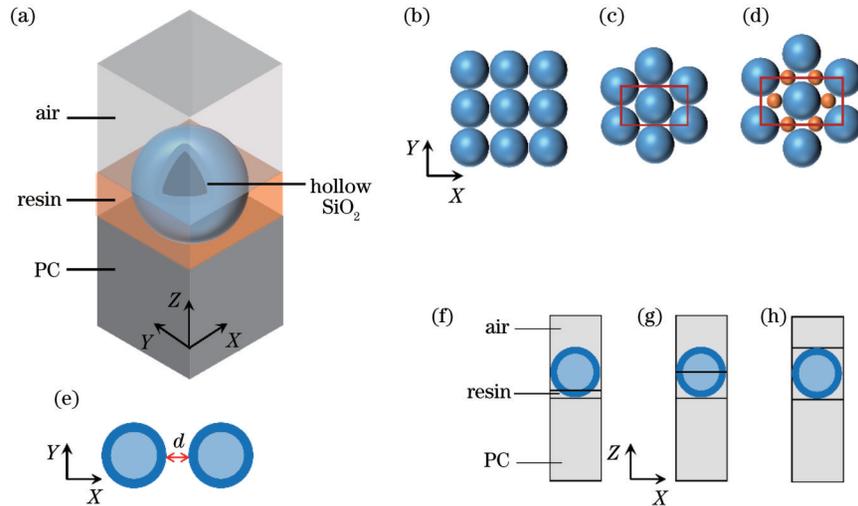


图 1 仿真模型结构示意图。(a) HSP 正方格子排布的最小单元三维模型;(b) HSP 正方格子排布;(c) HSP 六方格子排布;(d) HSP-实心二氧化硅粒子混合排布;(e) HSP 间距;(f)树脂覆盖 HSP 少部分高度;(g)树脂覆盖 HSP 一半高度;(h)树脂完全覆盖 HSP

Fig. 1 Structural diagram of simulation model. (a) Three-dimensional model of minimum cell of HSP square lattice arrangement; (b) HSP square lattice arrangement; (c) HSP hexagonal lattice arrangement; (d) HSP-solid silica particle hybrid arrangement; (e) spacing between HSPs; (f) resin covering small portion of HSP height; (g) resin covering half of HSP height; (h) resin completely covering HSP

通过端口边界条件定义模型的上下表面,波激励被指定在上端口作为电磁场源。当入射光线入射角为  $0^\circ$  时,涂层反射率与入射光的偏振方向无关。当入射角在  $0^\circ \sim 90^\circ$  之间时,s 波和 p 波在涂层上具有不同的反射率。对于第一种排布方式,考察了 s 波与 p 波比例为 1:1 时涂层反射率随入射角的变化情况。对于第二种排布方式和第三种排布方式,所考察的均为入射角度为  $0^\circ$  的正入射情况。模型的网格剖分使用四面体网格。为了得到精确的数值解,最大网格大小满足能使 HSP 壳层至少被划分为两层的条件。更精细的网格

划分不能实现计算结果准确度的进一步提高。COMSOL Multiphysics 的波动光学模块提供了电磁波方程以求解光在模型中的相互作用。所有的模拟公式均基于有限差分法数值求解 Maxwell 方程组。频域接口中电磁波方程的微分形式为

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times E) - k_0^2 \left( \epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) E = 0, \quad (1)$$

式中: $E$  为电场振幅; $\mu_r$  和  $\epsilon_r$  分别是介质的相对磁导率和介电常数; $k_0$  是波矢; $\sigma$  是电导率; $\omega$  为入射光的角频率; $\epsilon_0$  为真空的介电常数。

### 3 模拟结果与分析

#### 3.1 HSP 正方格子排布

HSP 的粒子尺寸是影响其构成的涂层的反射率的首要因素。实验上合成的更大尺寸的 HSP 容易在涂覆液中沉降使涂层表面出现颗粒状缺陷,故此处研究了 HSP 半径主要是 100 nm 以下的情况。图 2(a)、(b)显示了对于半径( $R$ )为 10~100 nm、HD 为 0.7 的 HSP,在树脂覆盖粒子一半高度时构成的涂层在可见光谱 380~780 nm 波段的反射率。可以看到,不同尺寸的 HSP 均在波长较短的波段反射率较小,在波长较长的波段中反射率增加。当 HSP 半径小于 30 nm 时,涂层在整个可见光波段的反射率在 3% 以上。随着粒子半径的增大,涂层的反射率在减小。当粒子半径在 30~60 nm 范围内时,涂层反射率为 1%~3%。当 HSP 半径继续增大到 100 nm 时,涂层可在较宽的波段中获得低于 1% 的反射率,且在 550 nm 波长处反射率低至 0.17%。在 380~780 nm 波段范围内的平均反射率为 0.57%。相

比之下,空白 PC 基底在可见光谱内的反射率为 5%~6% (这一结果与实际 PC 片材的反射率测试结果吻合)。计算结果表明,通过树脂锚定适当尺寸的 HSP 可使涂层具有良好的减反射性能。在后续考察其他因素对涂层减反射效果的影响时,采用反射率较低的半径为 100 nm 的 HSP 进行进一步模拟。

HSP 的空腔是使涂层获得低折射率的根源,故 HSP 的 HD (空腔半径与粒子半径的比值) 是影响涂层反射率的重要因素之一。如图 2(c)、(d) 所示,对于不同的 HD 的 HSP,涂层在小于 550 nm 波长的可见光波段内均能获得低于 1% 的反射率。当 HSP HD 低于 0.5 时,涂层在大于 700 nm 的波段的反射率超过 2%。随着 HD 的增大,具有低反射率的波段范围变宽。然而,当 HD 大于 0.8 时,反射率会有所上升。综合来看,当 HSP HD 为 0.7 时,涂层的减反射效果最佳。相较于实心二氧化硅粒子,中空结构的引入可使涂层在可见光范围内平均反射率更低,具有更好的减反射效果。

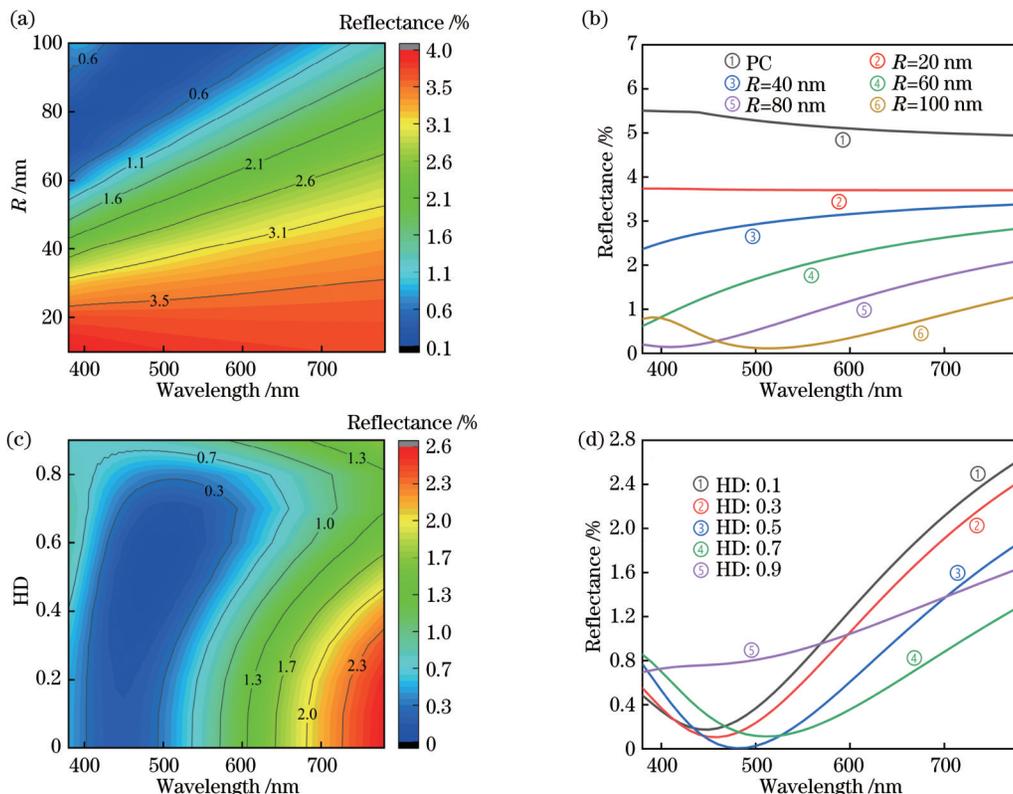


图 2 不同半径和 HD 的 HSP 下涂层反射率等值线图 and 曲线图。(a)(c) 反射率等值线图; (b)(d) 反射率曲线图

Fig. 2 Reflectance contour plots and curves of coatings composed of HSPs with different radii and HDs. (a)(c) Reflectance contour plot; (b)(d) reflectance curve

在实际涂覆过程中,由于 HSP 在涂覆液中的固含量不足或涂层干燥时的收缩效应,可能会出现 HSP 粒子彼此散开而没有接触的情况。当粒子分布过于分散,彼此间距较大时,粒子空腔对涂层减反射效果的贡献会急剧下降,造成涂层减反射功能失效。因此,在考虑 HSP 粒子间距时,所考虑的粒子间距  $d$  没有超过粒

子半径的一半。在图 3(a)、(b) 中研究了粒子间距对涂层反射率的影响。随着粒子间距的增大,反射率呈整体增大的趋势。中间波段 (450~600 nm) 处反射率最小,波长越大反射率越高。小的粒子间距有利于实现在较宽波段中具有更低的反射率。因此,为获得具有优异减反射性能的涂层,在实际涂覆过程中应当控

制好涂覆液配方和涂覆工艺参数,尽量避免涂层中空粒子过于松散地排布。

利用低温固化树脂锚定 HSP 制备减反射涂层可以有效兼顾涂层的光学性能和力学性能,是一种适合塑料基材、具有大规模工业化前景的策略。在实际涂覆过程中,用于锚定 HSP 的树脂在涂覆液中的含量将影响涂层厚度。过多的树脂会使 HSP 被包埋在涂层内,严重影响涂层的减反射效果,但树脂含量太少又会导致涂层力学性能差。因此,很有必要对涂层中树脂

的覆盖高度进行评估和优化,以保证涂层光学性能和力学性能的调和兼顾。图 3(c)、(d)展示了针对半径为 100 nm、HD 为 0.7 的 HSP,树脂覆盖高度( $H$ )从 10 nm 变化到 200 nm 时的涂层反射率变化情况。结果表明,当树脂覆盖高度为 100~125 nm 时,涂层在整个可见光波段具有最低的反射率。在波长小于 600 nm 的波段中,涂层反射率可以小于 1%。过高或过低的树脂覆盖将导致涂层在 600 nm 以下波段的反射率明显增大。

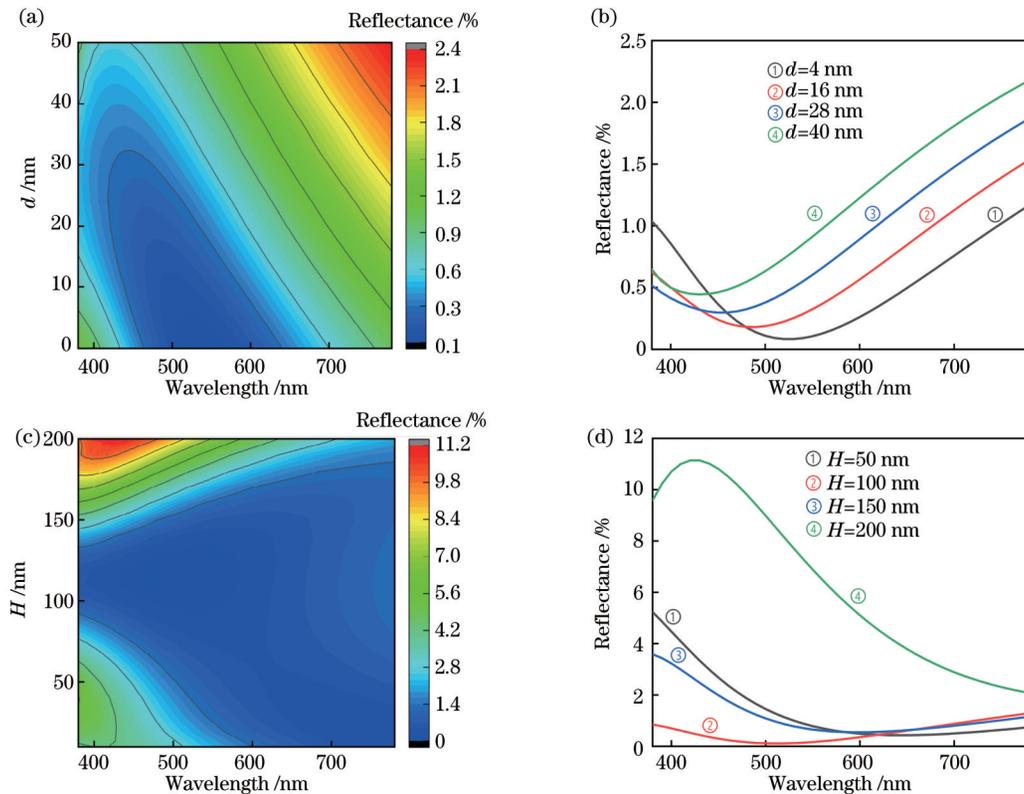


图 3 不同粒子间距和树脂覆盖高度的 HSP 下涂层反射率等值线图。(a)(c)反射率等值线图;(b)(d)反射率曲线图  
Fig. 3 Reflectance contour plots and curves of coatings composed of HSPs with different particle spacings and resin coverage heights.  
(a)(c) Reflectance contour plot; (b)(d) reflectance curve

进一步地,考察了不同半径的 HSP 在不同入射角度( $\theta$ )下的反射光谱,如图 4 所示。HSP 的 HD 设置为 0.7,树脂覆盖高度与 HSP 半径相同(覆盖 HSP 高度的一半)。由于 550 nm 是人眼最敏感的波段中心,故将入射波长设置为 550 nm。当入射角为  $0^\circ$  或  $90^\circ$  时,s 偏振和 p 偏振产生的反射率相同。当入射角在  $0^\circ\sim 90^\circ$  之间时,s 偏振和 p 偏振在涂层上具有不同的反射率。在此,采用 s 波与 p 波比例为 1:1 的条件计算涂层的反射率。总体来看,所有尺寸的 HSP 形成的涂层在  $0^\circ\sim 85^\circ$  入射角范围内的反射率均低于空白 PC 基材的反射率,说明添加 HSP 的涂层在不同入射角下都具有减反射效果。在所考察的入射角范围内,随着 HSP 半径的增加,涂层的反射率呈现降低的趋势。其中,半径为 80~100 nm 的 HSP 可使涂层在较宽入射角范围内具有低于 1% 的反射率。当入射角为  $0^\circ\sim 75^\circ$  时,半径为

100 nm 的 HSP 可使涂层的反射率比空白 PC 基材的反射率降低 79.7%,这表明 HSP 能够使涂层在较宽入射角范围内具有优异的减反射效果。

### 3.2 HSP 六方格子排布与 HSP-实心二氧化硅粒子混合排布

对于纳米粒子的二维自组装,六方格子排布是一种极为常见的排布形式。由于 HSP 制备过程中,制备条件变化时还可能获得 HSP 和实心二氧化硅纳米粒子混合物的情形,故本节模拟了 HSP 采用六方格子排布和 HSP-实心二氧化硅纳米粒子混合排布两种情形。图 5(a)、(b)为不同尺寸 HSP 六方格子排布时的涂层反射率对比。与图 2(a)、(b)比较可以发现,两种排布方式对反射率的影响不大,其反射率差异在 2 个百分点以下。值得一提的是,当 HSP 采用六方格子排布时,半径为 100 nm 的 HSP 可使涂层在 550 nm 波长处

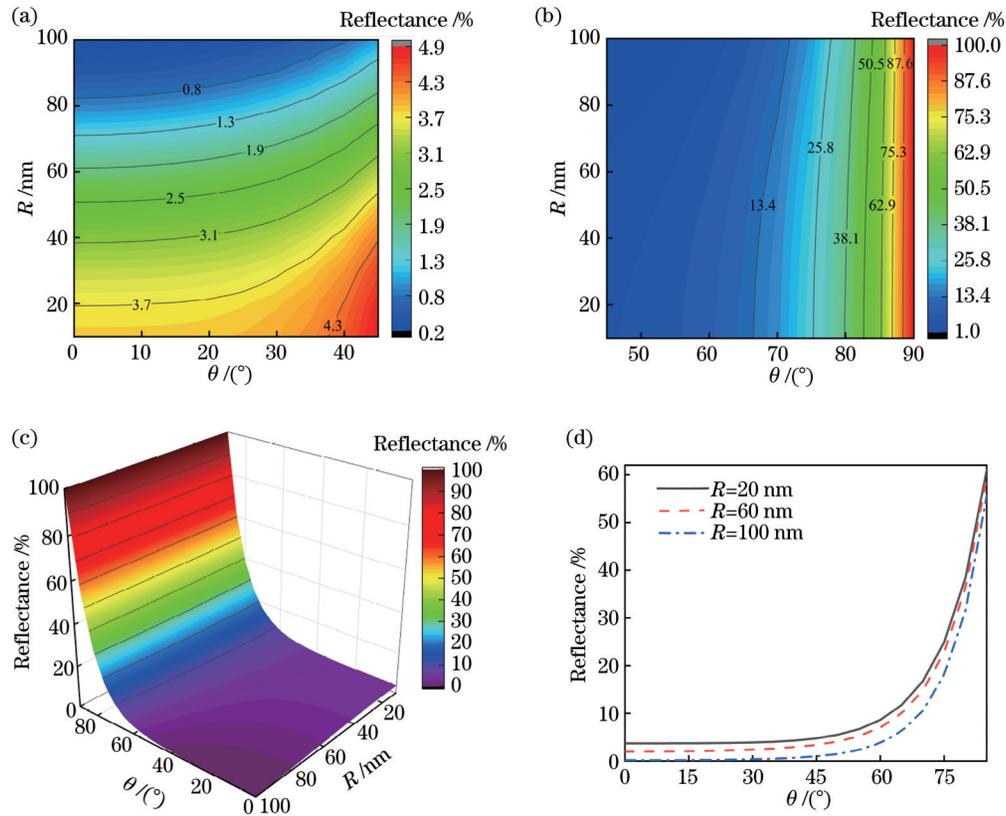


图 4 不同入射角下的涂层反射率等值线图 and 曲线图。(a)  $0^\circ\sim 45^\circ$  入射角范围内的涂层反射率等值线图; (b)  $45^\circ\sim 90^\circ$  入射角范围内的涂层反射率等值线图; (c)  $0^\circ\sim 90^\circ$  入射角范围内的涂层反射率等值线图; (d) 典型尺寸的 HSP 下在  $0^\circ\sim 85^\circ$  入射角范围内涂层反射率曲线图

Fig. 4 Reflectance contour plots and curves of coatings at different incidence angles. (a) Reflectance contour plot of coating in incidence angle range of  $0^\circ\sim 45^\circ$ ; (b) reflectance contour plot of coating in incidence angle range of  $45^\circ\sim 90^\circ$ ; (c) reflectance contour plot of coating in incidence angle range of  $0^\circ\sim 90^\circ$ ; (d) reflectance curves of coatings composed of HSPs with typical sizes in incidence angle range of  $0^\circ\sim 85^\circ$

的反射率低至 0.03%，而采用正方形格子排布所得的涂层反射率为 0.17%。六方格子排布的涂层在 380~780 nm 波段内的平均反射率为 0.51%，略低于正方形格子排布的涂层的平均反射率(0.57%)。

图 5(c)、(d) 为 HSP-实心二氧化硅粒子混合排布时的涂层反射率对比。与相同条件下六方格子排布的情况相比：当 HSP 半径在 10~30 nm 范围内变化时，HSP-实心二氧化硅粒子混合排布的涂层反射率增加了不到 2 个百分点；当 HSP 半径在 60~100 nm 范围内变化时，HSP-实心二氧化硅粒子混合排布能够在更大波长范围内实现反射率的降低。如图 5(e) 所示，三种排布方式下各涂层在 550 nm 波长处的反射率分别是 0.17% (正方形格子排布)、0.03% (六方格子排布) 和 0.12% (HSP-实心二氧化硅粒子混合排布)，在 380~780 nm 的平均反射率分别为 0.57% (正方形格子排布)、0.51% (六方格子排布) 和 0.24% (HSP-实心二氧化硅粒子混合排布)。在 380~500 nm 波段内，正方形格子排布的涂层反射率比六方格子排布更低，但在 500~780 nm 波段内，六方格子排布更具优势。在三种排布方式中，HSP-实心二氧化硅粒子混合排布效果最佳，

可使涂层在较宽的波段内实现更低的反射率。

### 3.3 涂层有效折射率计算与讨论

为进一步探讨三种排布方式对涂层反射率的影响机制，利用有效介质理论计算了涂层有效折射率的变化趋势。涂层介质的占空比在  $Z$  轴方向(涂层法向方向)随涂层高度变化，通过计算不同高度涂层介质的占空比，计算涂层相应部位的有效折射率<sup>[20]</sup>

$$n_{\text{eff}} = \left\{ \frac{(1-F + Fn_s^2)[F + (1-F)n_s^2] + n_s^2}{2[F + (1-F)n_s^2]} \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

式中： $n_s$  是入射介质二氧化硅或树脂的折射率，考虑到式(2)是由双组分光栅模型推导而来的，且二氧化硅与树脂折射率差异不大，故将  $n_s$  设置为 1.48； $F=f^2$ ，其中  $f$  是涂层相应部位涂层介质的占空比。

若取 HSP 中心为坐标原点，如图 6(a) 所示，三种排布方式均在  $-70\sim 0$  nm、 $70\sim 100$  nm 高度下出现折射率的梯度变化。其中，HSP-实心二氧化硅粒子混合排布比另外两种排布方式在  $0\sim 40$  nm 高度范围内多出一个折射率变化梯度。虽然在 0 nm 高度处，HSP-实心二氧化硅粒子混合排布的折射率突变比另外两种

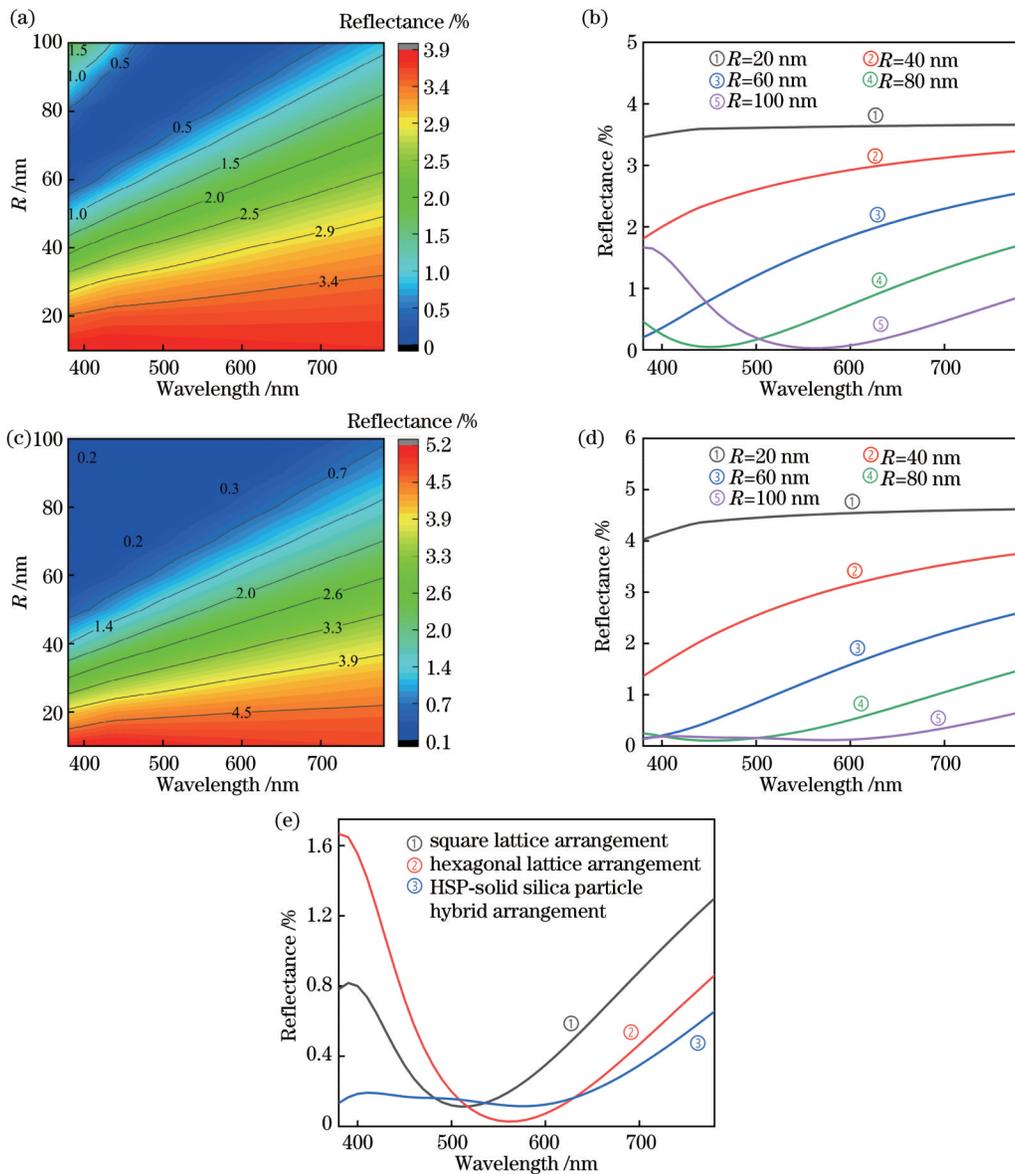


图5 HSP六方格子排布和HSP-实心二氧化硅粒子混合排布的涂层反射率等值线图 and 曲线图。(a)六方格子排布的涂层反射率等值线图;(b)典型尺寸HSP的六方格子排布的反射率曲线图。(c)HSP-实心二氧化硅粒子混合排布的涂层反射率等值线图;(d)典型尺寸HSP的HSP-实心二氧化硅粒子混合排布的反射率曲线图;(e) $R=100$  nm的HSP三种排布方式的涂层反射率曲线图

Fig. 5 Reflectance contour plots and curves of coatings with HSP hexagonal lattice arrangement and HSP-solid silica particle hybrid arrangement. (a) Reflectance contour plot of coating with hexagonal lattice arrangement; (b) reflectance curves of coatings with hexagonal lattice arrangement composed of HSPs with typical sizes; (c) reflectance contour plot of coating with HSP-solid silica particle hybrid arrangement; (d) reflectance curves of coatings with HSP-solid silica particle hybrid arrangement composed of HSPs with typical sizes; (e) reflectance curves of coatings with three arrangement modes composed of HSPs with  $R=100$  nm

排布方式有所增加,但是在靠近空气的一侧,因为增加了0~40 nm高度段的梯度变化,故HSP-实心二氧化硅粒子混合排布的涂层折射率梯度变化的深度更深。结合模拟结果,这种更大高度范围内的折射率梯度变化对降低涂层反射率无疑是有益的。文献[20]中提到,为了达到最低的反射率和最小的光衍射与散射,纳米结构阵列应遵循几个要求,其中有一条是:如果使用塑料基材,涂层有效折射率的变化最好呈线性梯度。通过线性拟合发现,在三条曲线中,HSP-实心二氧化

硅粒子混合排布的线性相关度最大( $R^2=0.92052$ )。与正方格子相比,六方格子排布的周期结构在大波长范围内更满足文献[20]中提到的第二点(结构的周期在数值上必须小于最短工作波长与垂直入射时的折射率的比值)和第三点要求(结构的周期在数值上需要小于最短工作波长与斜入射时的2倍折射率的比值)。因此,六方格子排布在500~780 nm长波段中比正方格子排布具有更好的减反射效果,而在300~500 nm短波段中正方格子排布表现更佳。

利用有效折射率理论,还可以很好地解释树脂覆盖高度对涂层反射率的影响。图 6(b)展示了半径为 100 nm、采用正方格子排布的 HSP,在不同树脂高度  $H$  (50、100、150 nm) 下涂层的有效折射率曲线。可以看到,当树脂覆盖高度为 HSP 一半高度 (100 nm) 时,涂层的折射率可在最大的高度范围内表现出梯度变化趋势。树脂覆盖高度过低,折射率梯度变化的深度变小,而树脂覆盖高度过高,涂层折射率会出现随着高度增加而增大的情况,这两种情况对提升涂层减反射性能都是不利的。这一结果与本章中相应的模拟结果是

一致的。半径为 100 nm、树脂覆盖一半高度、采用正方格子排布的 HSP,在不同 HD(0.5、0.7、0.9) 下涂层的有效折射率曲线如图 6(c) 所示。HD 不改变梯度变化的总高度 (100 nm),仅影响梯度变化的高度范围和 0 nm 处的折射率突变大小,HD 越小突变越小。虽然有效折射率在排布方式和树脂高度方面获得的结论与模拟结果一致,但是不能定量获得反射率的情况,对一些因素(HSP 的 HD、粒子间距和尺寸)也没有办法很好地给出解释。因此,利用 COMSOL Multiphysics 模拟是一种能够快速准确优化减反射涂层实验方案的策略。

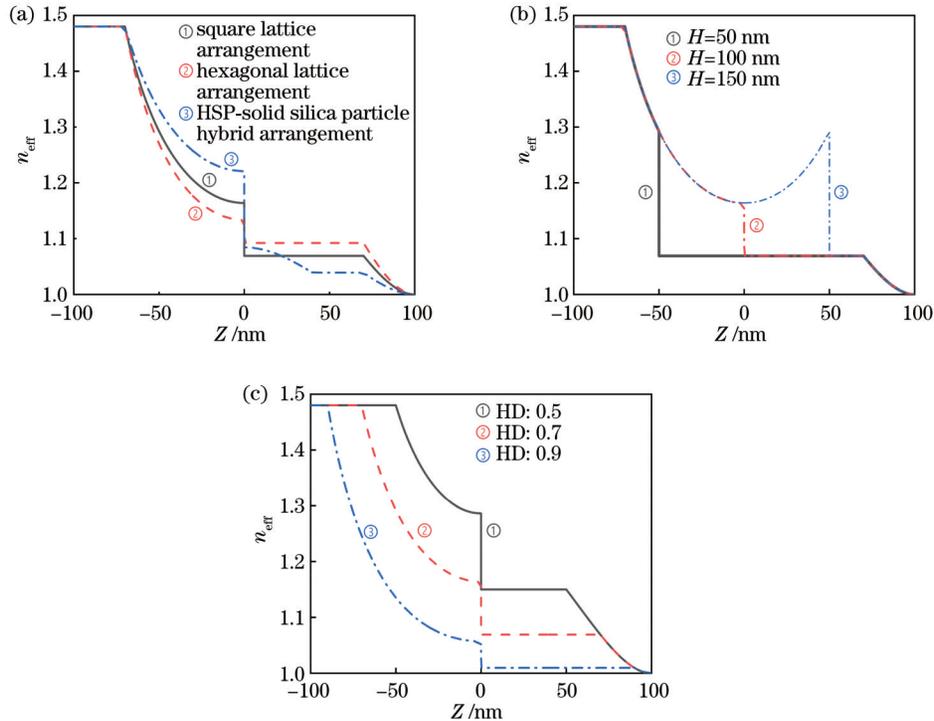


图 6 有效折射率曲线图。(a)不同排布方式下涂层的有效折射率;(b)不同树脂覆盖高度时涂层的有效折射率;(c)不同 HSP HD 下涂层的有效折射率

Fig. 6 Effective refractive index curves. (a) Effective refractive indexes of coatings with different arrangements; (b) effective refractive indexes of coatings with different resin coverage heights; (c) effective refractive indexes of coatings composed of HSPs with different HDs

## 4 结 论

采用 COMSOL Multiphysics 软件研究了树脂锚定二氧化硅粒子构建的涂层的减反射性能。结果表明,半径为 100 nm 的 HSP 采用正方格子排布构建的涂层在可见光波段 (380~780 nm) 的平均反射率为 0.57%。相对于空白 PC 基底,该涂层在  $0^\circ\sim 75^\circ$  入射角范围的反射率减少了 79.7%,可达到良好的减反射效果。粒子中空结构的 HD 在 0.7~0.8 内、树脂覆盖高度为 HSP 高度的一半和尽可能缩小周期间距,这些条件更有利于构建减反射性能优异的涂层。相比之下,HSP 采用六方格子排布在较长的 500~780 nm 波段可使涂层反射率更低,而正方格子排布所得的涂层在较短的 380~500 nm 波段内具有更低的反射率。当向六方格子排布的 HSP 中掺入实心二氧化硅颗粒后,

涂层的减反射性能可在更宽的波段内得到进一步提升。此时,涂层在整个可见光波段的平均反射率可低至 0.24%。最后,利用有效介质理论对涂层的减反射机制进行了进一步讨论,相关结果与模拟结果一致。

## 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 马子焯, 欧阳名钊, 付跃刚, 等. 中红外仿生复合微纳结构减反射表面研究[J]. 光学学报, 2022, 42(10): 1031001. Ma Z Y, Ouyang M Z, Fu Y G, et al. Anti-reflection surface of mid-infrared bionic composite micro-nano structure[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(10): 1031001.
- [3] 矫知真, 李纪超, 陈招弟, 等. 激光加工减反射表面研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202011. Jiao Z Z, Li J C, Chen Z D, et al. Research progress on laser processing of antireflection surfaces[J]. Chinese Journal of

- Lasers, 2021, 48(2): 0202011.
- [4] Ji S, Yun Y S, Lee J, et al. Broadband enhancement of anti-reflectivity for a high angle of incidence using nanocone geometry [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(16): 18825-18834.
- [5] Choi H J, Huh D, Jun J, et al. A review on the fabrication and applications of sub-wavelength anti-reflective surfaces based on biomimetics[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2019, 54(9): 719-735.
- [6] Ju S, Choi J Y, Chae D, et al. Fabrication of high-transmittance and low-reflectance meter-scale moth-eye film via roll-to-roll printing[J]. Nanotechnology, 2020, 31(50): 505301.
- [7] Uozu Y. Continuous roll imprinting of moth-eye antireflection surface using anodic porous alumina and multi-functionalities on the moth-eye surface[J]. Proceedings of SPIE, 2020, 11277: 112770A.
- [8] Yang L, Song J, Song T, et al. Flexible nanoporous antireflection coatings prepared from controllable latex aggregation and their efficient color deepening function[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 627: 127165.
- [9] Chi F T, Zeng Y, Liu C. Tuning refractive indices of sol-gel silica coatings by ammonia treatment for broadband antireflection applications[J]. Optik, 2020, 224: 165501.
- [10] Chi F T, Liu D, Wu H, et al. Mechanically robust and self-cleaning antireflection coatings from nanoscale binding of hydrophobic silica nanoparticles[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 200: 109939.
- [11] Liu X N, Lu X, Wen P, et al. Synthesis of ultrasmall silica nanoparticles for application as deep-ultraviolet antireflection coatings[J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 180-185.
- [12] Kim N. Recent progress of functional coating materials and technologies for polycarbonate[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2017, 14(1): 21-34.
- [13] Zahid M A, Cho Y H, Yi J. Improvement in optical and electrical performance of hydrophobic and antireflective silica nanoparticles coating on PMMA for lightweight PV module[J]. Optical Materials, 2021, 119: 111371.
- [14] Zhong K, Song K, Clays K. Hollow spheres: crucial building blocks for novel nanostructures and nanophotonics[J]. Nanophotonics, 2018, 7(4): 693-713.
- [15] Hou Y X, Li X H, Luo H, et al. Simulation on antireflection of the oxide nanosphere monolayer film[J]. Applied Optics, 2019, 58(18): 4926-4932.
- [16] 付秀华, 檀承启, 张功, 等. 显示屏超硬减反射膜的研究[J]. 中国激光, 2022, 49(6): 0603002.
- Fu X H, Tan C Q, Zhang G, et al. Research on super-hard anti-reflection coatings for screens[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(6): 0603002.
- [17] Makableh Y F, Al-Fandi M, Khasawneh M, et al. Comprehensive design analysis of ZnO anti-reflection nanostructures for Si solar cells[J]. Superlattices and Microstructures, 2018, 124: 1-9.
- [18] 兰俊, 陈劲松, 肖志刚, 等. 一种宽波段减反的新型苞状蛾眼结构模拟研究[J]. 光学学报, 2021, 41(14): 1416001.
- Lan J, Chen J S, Xiao Z G, et al. Simulation of broadband anti-reflective and bud-shaped moth-eye structure[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(14): 1416001.
- [19] Muraguchi R, Futagami W, Hakoshima Y, et al. Preparation and properties of organic-inorganic hybrid antireflection films made by a low-temperature process using hollow silica nanoparticles[J]. ACS Omega, 2021, 6(12): 8570-8577.
- [20] Han Z W, Jiao Z, Niu S, et al. Ascendant bioinspired antireflective materials: opportunities and challenges coexist[J]. Progress in Materials Science, 2019, 103: 1-68.

## Simulation of Anti-Reflection Surfaces Constructed by Resin-Anchored SiO<sub>2</sub> Particles

Wang Yu<sup>1</sup>, Lei Hong<sup>1\*</sup>, Li Xiaohong<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

<sup>2</sup>School of Mathematics and Physics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China

### Abstract

**Objective** Anti-reflection (AR) is important in enhancing the display effect of display panels and the photovoltaic conversion efficiency of solar cells. The construction of AR structures using hollow silica (SiO<sub>2</sub>) particles (HSPs) as an effective method has been attracting related researchers. Plastic substrates, represented by polycarbonate (PC) and polymethyl methacrylate (PMMA), have broad market potential in replacing inorganic glass. However, due to the great differences between the surface properties of plastic substrates and inorganic materials, many AR coating technologies that can be easily industrialized on inorganic materials are difficult to be transferred to plastic substrates. In this context, a big challenge in constructing AR structures on plastic substrates is how to fix HSPs on organic substrates at low temperatures. Anchoring HSPs with low-temperature curable resin is a very promising strategy for industrialization with low cost and easy operation. However, the quality of AR coatings prepared by this strategy is greatly affected by the physical and chemical properties of the coating solution and the complex hydrodynamic effects during coating and drying. Many factors should be considered and optimized to obtain AR coatings with excellent performance. There are too many uncertain factors, long optimization cycle, and poor repeatability and reliability, so optimizing conditions by experimental methods

will be time-consuming and laborious. In contrast, optimizing the surface structures through simulations has incomparable advantages over traditional experimental strategies. The simulation results can point out the direction for further experimental research and accelerate experimental processes.

**Methods** The effects of HSPs and HSP-solid SiO<sub>2</sub> particle hybrid on the optical properties of as-prepared AR surfaces in the visible light range are studied by COMSOL Multiphysics. Some specific factors are examined, including the diameter of HSPs, hollowness degree, spacing between particles, resin coverage height, incidence angle, and particle arrangement pattern. A three-dimensional model is employed for simulation. The model consists of PC substrate, HSPs, resin (PMMA), and air. The minimum cell structures are studied under periodic boundary conditions. Three patterns of particle arrangements are considered (Fig. 1): square lattice arrangement, where HSPs are arranged in the *X-Y* plane in a square lattice; hexagonal lattice arrangement, where HSPs are arranged in the *X-Y* plane in a hexagonal lattice; HSP-solid SiO<sub>2</sub> particle hybrid arrangement, where small size solid SiO<sub>2</sub> particles are inserted into the gaps of HSP hexagonal lattice. For the square lattice arrangement, the effects of some factors on the reflectivity of the coatings are investigated, including the HSPs' size, the HSPs' hollowness degree, spacing between particles, the height of resin coverage, and incidence angle.

**Results and Discussions** When the HSPs with a radius of 10–100 nm and hollowness of 0.7 are arranged in the form of square lattice and the resin covers half the height of the particles, coatings with low reflectance in the visible light range (380–780 nm) can be obtained (Fig. 2). The coating with the best AR effect is the one using HSPs with hollowness of 0.7. The hollowness is defined as the ratio of cavity radius to particle radius. Smaller spacing between particles facilitates lower reflectance over a broader wavelength range. When the radius of HSPs is 100 nm and the resin coverage height is 100–125 nm, the coating has the lowest reflectance in the whole visible light band (Fig. 3). The reflectance of the coatings constructed by all sizes of HSPs is lower than that of the bare PC substrate in the incidence angle range of 0°–85° (Fig. 4). For those three different patterns, the reflectance at 550 nm is 0.17% for square lattice arrangement, 0.03% for hexagonal lattice arrangement, and 0.12% for HSP-solid SiO<sub>2</sub> particle hybrid arrangement. The average reflectance in the visible light range (380–780 nm) is 0.57% for square lattice arrangement, 0.51% for hexagonal lattice arrangement, and 0.24% for HSP-solid SiO<sub>2</sub> particle hybrid arrangement, respectively. The changes of effective refractive indexes in the *Z*-direction are calculated by effective medium theory under different resin coverage heights, different degrees of hollowness of HSPs, and three particle arrangement modes. The results show that the HSP-solid SiO<sub>2</sub> particle hybrid arrangement has one more refractive index variation gradient than the other two arrangement modes in the height of 0–40 nm (Fig. 6). However, since the effective medium theory can only qualitatively explain part of the results, the simulation via COMSOL Multiphysics is a strategy that can quickly and accurately optimize the experimental scheme of AR coatings.

**Conclusions** The AR performance of coatings constructed by resin-anchored SiO<sub>2</sub> particles is studied by COMSOL Multiphysics. The results show that the average reflectance of the coating constructed by HSPs (radius of 100 nm, hollowness degree of 0.7) arranged in a square lattice can be reduced to 0.57% in the visible light band. Compared with the bare PC substrate, the reflectance of the coating is reduced by 79.7% with the incidence angle of 0°–75°. The conditions such as hollowness degree of 0.7–0.8, resin coverage height of half the height of HSPs, and small spacing between particles are favorable to the construction of surfaces with outstanding AR performance. The hexagonal lattice arrangement of HSPs results in lower reflectivity in the 500–780 nm band, while the square lattice arrangement leads to lower reflectivity in the 380–500 nm band. When the gaps between the HSPs arranged in hexagonal lattice mode are doped with solid SiO<sub>2</sub>, the AR performance of the coating can be further improved in a broader wavelength range, and the average reflectance in the whole visible light range can be as low as 0.24%. Finally, the effective medium theory is adopted to further explore the AR mechanism of the coating. Some qualitative results are consistent with the simulation results.

**Key words** thin films; hollow silica; coating; anti-reflection; COMSOL Multiphysics software