# Электроосажденные массивы оксида цинка с эффектом глаза ночной бабочки

© Н.П. Клочко<sup>¶</sup>, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко<sup>\*</sup>, Е.Е. Мельничук<sup>\*</sup>, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", 61002 Харьков, Украина \* Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко, 03680 Киев, Украина

(Получена 15 мая 2013 г. Принята к печати 4 июня 2013 г.)

Материалам современных фотоэлектрических преобразователей свойственно значительное отражение света, для устранения которого прибегают к нанесению антиотражающих покрытий. Впервые показана возможность создания антиотражающих покрытий в виде наноразмерных массивов оксида цинка с параболическим профилем методом импульсного электрохимического осаждения из водных электролитов. Влияние режимов осаждения на оптические свойства массивов оксида исследовали методом спектрофотометрии. Структурные характеристики анализировались по данным рентген-дифрактометрических исследований. Морфологию выращиваемых массивов выявляли методом атомной силовой микроскопии. Оптимизация режимов импульсного электроосаждения позволила скорректировать размеры параболических нановыступов и таким образом обеспечить создание на основе электроосажденных массивов оксида цинка антиотражающего покрытия с эффектом глаза ночной бабочки, пригодного для использования в фотоэлектрических преобразователях.

#### 1. Введение

Одним из условий эффективной работы фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) является наиболее полное поглощение их базовым слоем фотоэлектрически активной компоненты солнечного излучения. Границам материалов современных массивных и пленочных ФЭП с воздухом свойственно значительное отражение света, для устранения которого прибегают к профилированию поверхности фотопреобразователей и (или) к нанесению антиотражающих покрытий (АП) [1-5]. Профилирование поверхности монокристаллических ФЭП выполняется, как правило, путем анизотропного травления или электронно-лучевой литографии базовых полупроводниковых пластин. После обработки поверхность представляет собой множество прямых или инвертированных микропирамид либо конусов высотой в несколько микрометров. Излучение, попадая на поверхность такого микроэлемента, отражается под тем же углом и в большинстве случаев попадает на грань соседнего микроэлемента. При этом только за счет создания профилированной поверхности удается снизить интегральный коэффициент отражения кремния с 35% до нескольких процентов. Однако следует иметь в виду, что посредством создания профиля поверхности увеличивают также и поверхностно-рекомбинационные потери в ФЭП. Кроме того, профилирование поверхностей тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей затруднительно, поскольку их толщины ограничены несколькими микрометрами. В то же время, антиотражающие покрытия применимы как для массивных, так и для тонкопленочных ФЭП.

Однослойные АП изготавливают путем нанесения пленок толщиной в 1/4 длины волны  $\lambda$  интенсивной линии солнечного спектра из материалов с шириной запрещенной зоны более 3 эВ, что приводит к интерференционному гашению отраженного света из спектральной полосы вблизи  $\lambda$ . Для реализации антиотражающего эффекта во всем фотоэлектрически активном диапазоне используют многослойные пленочные АП. Например, кремниевые ФЭП с рекордными кпд покрывают двойным слоем АП MgF<sub>2</sub>/ZnS [2]. Недостатками вышеуказанных методов создания антиотражающих поверхностей являются не только их эффективность исключительно при малых углах освещения, но также высокая стоимость АП.

Альтернативный способ придания поверхностям антиотражающих свойств заимствован из природы и называется эффектом глаза ночной бабочки (moth-eye effect), поскольку было обнаружено [3], что на глазных роговицах ночных насекомых имеются массивы наноразмерных выростов, которые за счет уменьшения отражения света обеспечивают хорошее ночное зрение. Принцип реализации антиотражающего покрытия за счет эффекта глаза ночной бабочки заключается в создании на освещаемых поверхностях ФЭП наноразмерных периодических массивов [1-4]. Антиотражающий эффект в широком спектральном диапазоне при разных углах освещения таких массивов связан с меньшими, чем длина волны падающего света размерами нанообразований и воздушных промежутков между ними. Благодаря этому солнечный свет воспринимает их не как дискретные объекты, но как среду с усредненным для системы воздух-твердый материал коэффициентом преломления. Согласно последним исследованиям [1-5], очень важно, чтобы в таких наноразмерных массивах коэффициент преломления плавно

<sup>¶</sup> E-mail: klochko\_np@mail.ru

изменялся от своей минимальной величины на границе с воздухом до максимального значения, характерного для просветляемого полупроводникового материала. Нанокристаллические массивы с эффектом глаза ночной бабочки могут создаваться посредством специальной обработки фотоприемной поверхности (ФП) полупроводниковой диодной структуры ФЭП, но это чревато рекомбинационными потерями [2]. На наш взгляд, наиболее перспективен путь изготовления поверх ФП прозрачных для видимого света массивов наностержней оксида цинка (ZnO), на что концептуально было обращено внимание в [3-5]. Материал ZnO является дешевым, доступным и нетоксичным, он широко используется в конструкциях различных ФЭП. В настоящее время процессы изготовления наноструктур из ZnO как антиотражающих покрытий ФЭП интенсивно исследуются, однако разными авторами [1-5] делаются неоднозначные выводы о взаимосвязи оптических свойств массивов оксида цинка с их формой и кристаллической структурой и даются противоречивые рекомендации относительно оптимальной морфологии таких АП. Например, в [1] предлагается использовать в качестве антиотражающего покрытия для халькопиритного тонкопленочного ФЭП электроосажденные наностержни оксида цинка в виде хорошо ограненных шестиугольных призм. Напротив, в [5] показаны преимущества применения для этих целей наноструктур оксида цинка конической формы. В работах [3-4] представлены математические модели и результаты экспериментальных исследований, которые доказывают, что для минимизации отражения света профиль единичного нанообразования в массиве должен иметь форму параболы.

В настоящей работе впервые показана возможность создания антиотражающих покрытий в виде наноразмерных массивов оксида цинка с параболическим профилем выступов методом импульсного электрохимического осаждения из водных электролитов. Исследовано влияние режимов электрохимического осаждения оксида цинка на морфологию, структуру и оптические свойства соответствующих наноразмерных массивов.

## 2. Методика эксперимента

Изготовление массивов оксида цинка осуществляли методом катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке с неперемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.05 M  $Zn(NO_3)_2$  (0.01 M  $Zn(NO_3)_2$  — для образца P58) и 0.1 M NaNO<sub>3</sub>, при температурах 60–80°С. В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали стеклянные пластины, покрытые прозрачными электропроводными слоями легированного фтором оксида олова (SnO<sub>2</sub> : F, или FTO) фирмы Pilkington, USA (далее — FTO). Противоэлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. С помощью импульсного по-

тенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного программатором ПР-8, для осуществления импульсного электролиза на подложку-катод подавали прямоугольные импульсы потенциала, так что нижний предел катодного потенциала относительно электрода сравнения Uoff составлял  $-0.8\,{\rm B},$ а верхний предел $U_{\rm on}$ был $-1.4\,{\rm B}$  (для образца Р58  $U_{on} = -1.2 \,\mathrm{B}$ ) (потенциалы здесь и далее приведены относительно электрода сравнения Ag/AgCl). Таким образом, амплитуда изменения потенциала катода при импульсном электролизе равнялась 0.6 В (0.4 В — для образца Р58). Рабочий цикл Dc рассчитывали как отношение времени Ton, когда потенциал катода составлял Uon, к сумме Ton и Toff (Toff — время при потенциале катода Uoff). Величину Dc изменяли от 0.2 до 0.6. При электроосаждении каждого отдельного образца в течение 1 ч (10 мин — для образца Р58) частота импульсов f, т.е. величина, обратная сумме Ton и Toff, сохранялась постоянной и находилась в пределах от 2 Гц до 1 кГц.

Исследование оптических свойств массивов оксида цинка осуществлялось с помощью спектрофотометра СФ-2000, оснащенного приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания T использовали подложки FTO. Оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g$  слоев оксида цинка определяли посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости  $[-\ln(T)hv]^2$  от hv. Разупорядочение структуры электроосажденных слоев оксида цинка оценивали по величине энергии Урбаха  $E_0$ , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости  $\ln[-\ln(T)]$  от hv.

С целью анализа структурных и субструктурных параметров массивов ZnO рентгеновские спектры регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН-4М в излучении Со $K_{\alpha}$  ( $\lambda_{CoK_{\alpha}} = 1.7889$  Å). Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу-Брентано  $(\theta - 2\theta)$ . Обработка полученных рентген-дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета Ка1-Ка2 и др.), а также расчет параметров профиля дифракционных линий выполнялись с помощью программ "New Profile v.3.4 (486),, и "OriginPro v.7.5". Наличие кристаллических фаз выявлялось путем сравнения данных экспериментальных рентген-дифрактограмм с базой эталонных данных JCPDS с помощью программы "PCPDFWIN v.1.30". Оценка областей когерентного рассеивания (CSR) и величин микронапряжений  $\Delta d/d$  (где d — период кристаллической решетки согласно JCPDS,  $\Delta d$  — разница между экспериментальным и эталонным значениями периода кристаллической решетки) в массивах оксида цинка производились путем анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов, с учетом наличия инструментального уширения методом аппроксимаций Вильямсона-Холла, согласно [6,7]. Параметры кристаллической решетки а и с гексагональной фазы оксида цинка рассчитывали по положению двух последних проиндексированных линий рентген-дифрактограмм методом графической экстраполяции по Нельсону-Рилли и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с помощью программы "UnitCell" с использованием всех зарегистрированных отражений рентгеновских дифрактограмм в соответствии с [6–7]. Остаточные напряжения  $\sigma$ в массивах оксида цинка рассчитывали на основании данных о периодах решетки электроосажденных и эталонных образцов с использованием значений констант упругости материала в различных направлениях, согласно [7]. Для исследования текстуры электроосажденных массивов оксида цинка по методу Харриса использовали значения интегральных интенсивностей рентгендифрактометрических пиков, в соответствии с [6]. Для каждого пика рассчитывали значение полюсной плотности P(hkl), которая характеризует вероятность, с которой нормаль к поверхности кристаллита совпадает с нормалью к плоскости (hkl), т.е. определяет количество кристаллитов, у которых плоскости (hkl) параллельны поверхности образца. Полюсные плотности определяли для всех зарегистрированных рентген- дифрактометрических пиков, значения  $P(hkl) \gg 1$  приписывали осям текстуры.

Исследование морфологии поверхности массивов оксида цинка производили полуконтактным методом атомной силовой микроскопии (ACM, atomic force microscopy AFM) на установке "НаноЛаборатория Нтегра Прима NT-MDT".

#### 3. Экспериментальные результаты

В литературе [3] приведены полученные методом АСМ профили поверхности выступов на роговице глаза ночной бабочки Cameraria ohridella, благодаря которым свет не отражается, а поглощается глазом, и бабочка хорошо видит даже в темноте (рис. 1). Можно видеть, что форма профиля близка к параболической. Относительно размеров выступов авторы [3] отмечают,



**Рис. 1.** Результат АСМ-сканирования профиля поверхности выступов на роговице глаза ночной бабочки Cameraria ohridella, обеспечивающих ей антиотражающие свойства (скопировано из работы [3]).

роговице глаза ночной одоочки Сапетана вающих ей антиотражающие свойства (скоы [3]). АП на эффекте и З00 нм для распо



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы массивов ZnO (гексагональная структура ZnO модификации вюрцит), электроосажденных на стеклянные подложки, покрытые прозрачным электропроводным оксидом (\* — FTO).

что средняя высота выступов примерно 70 нм с периодом их расположения в массиве 200 нм оптимальна для антиотражающего эффекта при наиболее коротких длинах видимого спектра и в ультрафиолете, а именно, при длинах волн излучения 300-460 нм. Придание же поверхности антиотражающих свойств глаза ночной бабочки во всем видимом спектре, а также в ближнем инфракрасном излучении требует, согласно результатам математического моделирования [3], увеличения высоты параболических выступов до 200-250 нм с сохранением периодичности расположения выступов в массиве примерно 200 нм. Заметим, что исходя из расчетов авторов [2] был сделан вывод об оптимальной для АП на эффекте глаза ночной бабочки периодичности 300 нм для расположения выступов в наномассивах.

Номер образца	Режимы электро- осаждения		Оптические свойства			Структурные параметры							
	f (Гц)	Dc	$T_{400-800}$ (%)	$E_{g}\left( \Im \mathbf{B} ight)$	$E_0(\Im \mathbf{B})$	Параметры решетки (Å)							
						по Нельсону– Рилли		по МНК		CSR (нм)	$\Delta d/d \cdot 10^3$	σ,ΓΠa	Текстура
						а	С	а	С				<i>P</i> (002)
P33	1000	0.4	13	3.26	0.46	3.253	5.214	3.255	5.213	80-180	0.03-0.6	-0.31	2.1
P18	200		16	3.11	0.50	3.265	5.179	3.260	5.202	19-86	5.4-7.9	0.18	2.0
P16	20		20	3.15	0.60	3.252	5.221	3.257	5.217	73-163	0.3-0.6	-0.49	3.1
P39		0.2	68	3.38	0.14	3.258	5.215	3.256	5.216	127-200	0.5-1.1	-0.45	4.0
P43	2	0.4	63	3.29	0.16	3.256	5.217	3.257	5.218	57-119	0.5-1.3	-0.45	1.6
P58			44	3.22	0.45	3.250	5.207	3.253	5.209	58-114	0.2-1.0	-0.13	1.6
P31		0.6	87	3.30	0.07	3.257	5.217	3.263	5.210	90-200	0.3-1.1	-0.18	4.8

Оптические свойства массивов ZnO, выращенных в различных режимах электроосаждения

Исследования электрохимически осажденных массивов оксида цинка показало (рис. 2, см. таблицу), что все они состоят из ZnO гексагональной модификации вюрцит (JCPDS 36-1451, a = 3.250 Å, c = 5.207 Å), как правило, текстурированы перпендикулярно поверхности подложки, т.е. в плоскости (002), имеют небольшие микронапряжения и остаточные напряжения, а также типичную для оксида цинка ширину запрещенной зоны. Анализ оптического отражения электроосажденного при частоте 1 кГц массива оксида цинка РЗЗ, режимы получения, оптические и структурные свойства которого приведены в таблице, демонстрирует (рис. 3, a) эффект



**Рис. 3.** Массив Р33: *а* — зависимость оптического отражения *R* от длины волны  $\lambda$  и от угла падения излучения; *b*, *c* — трехмерное и плоское ACM-изображения поверхности соответственно; *d* — гистограмма высот неровностей; *e* — профиль сечения массива.



**Рис. 4.** Сверху вниз образцы Р18, Р16, Р39, Р58: *а* — трехмерное АСМ-изображение поверхности; *b* — гистограмма высот неровностей; *с* — плоское АСМ-изображение поверхности; *d* — профиль сечения массива.

антиотражения во всем видимом диапазоне и в широком интервале углов облучения — от 0 до 45°. Плоское и трехмерное АСМ-изображения поверхности этого образца (рис. 3, b, c), а также полученные посредством обработки снимков АСМ гистограмма высот неровностей (рис. 3, d) и профиль сечения массива ZnO (рис. 3, e) демонстрируют, что неровности имеют острые края, сильно отличаются по высоте, большинство неровностей высотой от 200 нм до 1.2 мкм, а их форма далека от параболической. Данные таблицы и рентгеновская дифрактограмма на рис. 2 демонстрируют, что массив Р33 состоит из очень мелкокристаллической фазы ZnO модификации вюрцит, слабо текстурирован в плоскости (002) и, хотя и имеет характерную для оксида цинка оптическую ширину запрещенной зоны Eg, отличается высоким значением энергии Урбаха Е<sub>0</sub>, являющейся мерой разупорядочения слоев. Представленная на рис. 3

характерная форма его рельефа проявляется на оптических свойствах в виде очень малой прозрачности в видимом диапазоне  $T_{400-800} = 13\%$ , что делает массивы оксида цинка, электроосажденные при частоте импульсов катодного потенциала f = 1 кГц, непригодными для использования в качестве антиотражающих покрытий. Уменьшение частоты импульсов до 200 Гц, 20 Гц и, наконец, до 2Гц (соответственно массивы Р18, Р16 и РЗ9, Р58) приводит к укорочению выступов, уменьшению разбросов значений их высот и, что тоже важно, к сглаживанию острых краев на выступах и приданию им параболической формы (рис. 4). Следует отметить, что полученный из разбавленного по сульфату цинка электролита при меньшей амплитуде потенциалов Uon и  $U_{\rm off}$  и за более короткое время самый тонкий, по данным рентгеновской дифрактометрии, образец Р58 был недостаточно прозрачным на более коротковолновом участке видимой области спектра (см. таблицу и рис. 5). В то же время, рис. 4 демонстрирует, что параболическая форма и размеры выступов у P58 наиболее близки к идеальным для проявления эффекта глаза ночной бабочки. Как видно на рис. 5, P58 действительно характеризуется низким отражением света в видимой области. Недостаточная прозрачность P58, по нашему мнению, объясняется не только сравнительно крупными размерами выступов, но и его структурной неупорядоченностью ( $E_0 = 0.45$  эВ) и слабой текстурированностью (P(002) = 1.6).

Электроосажденный при  $f = 2 \Gamma$ ц массив оксида цинка Р39, по данным таблицы, имеет широкую оптическую запрещенную зону, маленькую энергию Урбаха, образован кристаллитами, хорошо текстурированными перпендикулярно поверхности подложки P(002) = 4.0, с увеличенными областями когерентного рассеяния, малыми микронапряжениями и остаточными напряжениями. Его прозрачность в видимом диапазоне  $T_{400-800} = 68\%$ . Высота большинства выступов образца Р39 оптимальна для эффекта глаза ночной бабочки в видимом диапазоне от 150 до 350 нм, кроме того, важно, что выступы имеют параболическую форму.

Изменение соотношения длительностей  $T_{\rm on}$  и  $T_{\rm off}$  при одной и той же, наиболее благоприятной для АП с эффектом глаза ночной бабочки частоте импульсов потенциала  $f = 2 \Gamma$ ц, т.е. варьирование рабочего цикла Dc позволило осуществить оптимизацию антиотражающих свойств электроосажденных массивов оксида цинка. На рис. 5 показаны спектры пропускания и отражения массивов Р43, Р58 и Р31. Можно видеть, что относительный рост длительности импульса  $T_{\rm on}$  способствует (образец Р31) увеличению прозрачности массива оксида цинка во всем видимом диапазоне и в ближней инфракрасной области при сохранении эффекта антиотражения света.



**Рис. 5.** Спектры пропускания T и отражения R (при угле падения 40°) электроосажденных массивов оксида цинка P43, P31 и P58.

## 4. Обсуждение

По нашему мнению, причина обнаруженных закономерностей заключается в характере электрохимических катодных процессов, протекающих при  $U_{off}$  и при  $U_{on}$ . Согласно теории электрохимических процессов, из всего набора вероятных катодных реакций могут протекать только те из них, стандартный потенциал которых  $E^0$ более положителен, чем потенциал катода. Вероятными реакциями в используемом нами электролите являются перечисленные далее:

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} \to Zn \quad E^0 = -0.98 \,B,$$
 (1)

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 2\bar{e} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\uparrow + 2\mathrm{OH}^{-}$$
$$E^{0} = -1.05\,\mathrm{B}, \tag{2}$$

$$\mathrm{NO}_3^- + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\bar{e} \rightarrow \mathrm{NO}_2^- + 2\mathrm{OH}^-$$

$$E^{0} = -0.21 \,\mathrm{B},$$
 (3)

$$\mathrm{NO}_3^- + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \bar{e} \rightarrow \mathrm{NO}_2 \uparrow + 2\mathrm{OH}^-$$

$$E^0 = -1.08 \,\mathrm{B},$$
 (4)

$$NO_3^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow NO \uparrow + 4OH^-$$

$$E^{-} = -0.30 \text{ B}, \qquad (5)$$
$$NO_{3}^{-} + 7H_{2}O + 8\bar{e} \rightarrow NH_{4}OH + 9OH^{-}$$

$$E^0 = -0.34 \,\mathrm{B.}$$
 (6)

При  $U_{\rm off} = -0.8$  В возможно только восстановление нитрат-ионов по реакциям (3), (5) и (6) с образованием гидроксильных групп. В результате взаимодействия ионов цинка с гидроксильными группами на поверхности катода-подложки растут слои оксида цинка:

$$\operatorname{Zn}^{2+} + 2\operatorname{OH}^{-} \to \operatorname{Zn}(\operatorname{OH})_2 \to \operatorname{ZnO} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}.$$
 (7)

Поскольку при  $U_{\text{off}} = -0.8$  В на катоде не выделяется водород, торможения роста плоскости оксида цинка (002) не происходит, ионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Zn<sup>2+</sup> диффундируют к катоду для образования ZnO по реакциям (3), (5), (6) и (7). Наоборот, при  $U_{\text{on}} = -1.4$  В в дополнение к реакциям (2)–(7) осуществляется также катодное восстановление цинка по реакции (1), за которым при  $U_{\text{off}}$ следует гетерогенная химическая реакция:

$$Zn + NO_3^- + H_2O \rightarrow NO_2^- + Zn(OH)_2$$
$$\rightarrow NO_2^- + ZnO + H_2O. \quad (8)$$

В результате, при импульсном электролизе скорость наращивания массивов оксида цинка при относительно более длительных  $T_{\rm on}$  растет. Более того, при увеличении рабочего цикла стимулируется преимущественный рост в плоскости (002) — текстурирование кристаллов оксида цинка в направлении  $\langle 001 \rangle$ , перпендикулярном поверхности подложки, которое зарегистрировано нами как высокое значение полюсной плотности P(002) при частоте  $f = 2 \Gamma$ ц и рабочем цикле Dc = 0.6 (см. таблицу

и рис. 2). Заметим, что в случае меньшей амплитуды потенциалов, т.е. при  $U_{\rm on} = -1.2$  В (образец P58), преимущества импульсного электроосаждения массивов ZnO так отчетливо не проявляются.

С другой стороны, при рассмотрении влияния частоты импульсов потенциала катода f на структуру, оптические свойства и морфологию поверхности слоев ZnO необходимо учитывать, что в случае импульсного электролиза на катоде наряду с процессом электрохимического восстановления (фарадеевский процесс) имеет место процесс заряда-разряда двойного электрического слоя (емкостной процесс), влияние которого регистрируется в виде искажения формы и уменьшения амплитуды импульсов по мере увеличения их частоты. Таким образом, чем выше f, тем менее отрицательным является действительный потенциал катода во время импульса. При малой частоте  $f = 2 \Gamma \mu$  осаждение происходит преимущественно при самом отрицательном потенциале, близком к Uon = -1.4 В, т.е. с максимальным катодным перенапряжением, а значит, в условиях возникновения большого количества центров кристаллизации, из-за чего толщина нанокристаллов ZnO составляет полторы-три с половиной сотни нанометров (образец РЗ9 на рис. 4). При увеличении частоты импульсов до *f* = 20 Гц действительный потенциал катода при Uon становится более положительным, из-за чего число центров кристаллизации уменьшается, и результатом является утолщение ориентированных в направлении (001) кристаллов оксида цинка до нескольких сотен нанометров (образец Р16 на рис. 4). Увеличение частоты импульсов потенциала катода до  $f = 200 - 1000 \, \Gamma$ ц приводит к усилению влияния емкостного процесса на потенциал катода, из-за чего действительный катодный потенциал при Uon уменьшается, и поэтому образуется мало центров кристаллизации, и скорость роста ZnO по реакциям (1) и (8) становится низкой, что проявляется на структуре и свойствах массивов оксида цинка в виде торможения роста плоскостей (002), а следовательно, в уменьшении совершенства текстуры в направлении (001) (соответственно, образец P18 на рис. 4 и образец Р 33 на рис. 3).

# 5. Заключение

Исследования влияния режимов импульсного электрохимического осаждения массивов оксида цинка на такие его оптические свойства как прозрачность и отражение в видимой области при различных углах облучения, на оптическую ширину запрещенной зоны и энергию Урбаха, а также на структурные характеристики, а именно, параметры кристаллической решетки, микронапряжения, остаточные напряжения и текстуру и, кроме того, на морфологию выращиваемых массивов, выявили условия образования массивов ZnO с параболическим профилем наноразмерных выступов. Оптимизация режимов импульсного электроосаждения позволила скор-

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 4

ректировать размеры параболических нановыступов и таким образом обеспечить создание на основе электроосажденных массивов оксида цинка пригодного для использования в фотоэлектрических преобразователях антиотражающего покрытия с эффектом глаза ночной бабочки.

#### Список литературы

- L. Aé, L.A.D. Kieven, J. Chen, R. Klenk, T. Rissom, Y. Tang, M.Ch. Lux-Steiner. Progr. Photovolt.: Res. Appll., 18, 209 (2010).
- [2] S.A. Boden, D.M. Bagnall. Progr. Photovolt.: Res. Appl., 18, 195 (2010).
- [3] R. Dewan, S. Fischer, V.B. Meyer-Rochow, Y. Özdemir, S. Hamraz, D. Knipp. Bioinspiration & Biomimetics, 7, 016 003 (2012).
- [4] J.W. Leem, D.H. Joo, J.S. Yu. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, 95, 2221 (2011).
- [5] B.-K. Shin, T.-I. Lee, J. Xiong, C. Hwang, G. Noh. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, 95, 2650 (2011).
- [6] Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум, под ред. Л.С. Палатник (Киев, Вища шк., 1983).
- [7] С.В. Цыбуля. Введение в структурный анализ нанокристаллов (Новосибирск, НГУ, 2008).

Редактор Т.А. Полянская

# Electrodeposited zinc oxide arrays with a moth-eye effect

N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, Y.O. Myagchenko\*, E.E. Melnychuk\*, V.R. Kopach, K.S. Klepikova, V.M. Lyubov, A.V. Kopach

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002 Kharkiv, Ukraine \* National Shevchenko University, 03680 Kyiv, Ukraine

**Abstract** Materials of current photovoltaic devices tend to a significant light reflection. This explains the need for an antireflective coating (AR). For the first time we demonstrate the creating of AR in form of nano-scale zinc oxide array with a parabolic profile by pulse electrodeposition from aqueous electrolytes. The study of zinc oxide deposition mode influence on their optical properties performed using a spectrophotometry. Structural characteristics analysed by *X*-ray diffractometry. Morphology of the arrays investigated by an atomic force microscopy. Optimization of pulse electrodeposition mode allowed adjusting sizes of parabolic nipples for creating AR moth-eye structure suitable for use in photovoltaic devices.