

Антиотражающие наноструктурированные массивы оксида цинка, изготовленные методом импульсного электроосаждения

© Н.П. Ключко[¶], Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова*, В.Р. Копач,
В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

* Национальный аэрокосмический университет „Харьковский авиационный институт“,
61070 Харьков, Украина

(Получена 8 апреля 2014 г. Принята к печати 28 апреля 2014 г.)

С целью создания антиотражающих покрытий для солнечных элементов исследованы условия импульсного электрохимического осаждения из водных электролитов наноструктурированных массивов оксида цинка с определенными морфологией, кристаллической структурой и оптическими свойствами на подложках из прозрачного электропроводящего диоксида олова и на пластинах монокристаллического кремния со встроенными гомопереходами. Показана возможность получения планарных однослойных антиотражающих покрытий или массивов наностержней этого материала, как имеющих форму шестигранных призм, так и демонстрирующих эффект глаза ночной бабочки.

1. Введение

Устранение нежелательного отражения от оптических поверхностей является важной задачей многих технологий, а именно производства солнечных элементов (СЭ), изготовления фоточувствительных детекторов, линз, дисплеев, светодиодов [1–17]. Современный подход состоит в формировании наноструктурированных поверхностей, имеющих выступы или углубления конической или параболической формы с характерными размерами в сотни нанометров, т.е. соизмеримыми с длинами волн видимого света. Такой тип антиотражающих поверхностей проявляет так называемый эффект глаза ночной бабочки (moth eye effect), для них характерно снижение оптического отражения во всем диапазоне видимого спектра и в широком интервале углов облучения поверхности. Создание антиотражающих (AR) поверхностей с эффектом глаза ночной бабочки на кремниевых пластинах СЭ может осуществляться различными способами. В [1] предложено реактивное ионное травление кремния через маску из наночастиц серебра. Авторы [2] описали формирование наностолбиков на кремнии методом самоорганизованной литографии с использованием наностолбиков хлорида цезия, полученных на поверхности кремния методом вакуумного испарения. В [3] для формирования наностолбиков из кремния использовали жидкофазное осаждение наностолбиков серебра, которые служили маской при последующем химическом травлении кремниевой пластины. В [4] антиотражающий эффект (формирование черного кремния) достигался с помощью ионноплазменной обработки поверхности кремния в парах кислорода и гексафторида серы с образованием наноразмерных неровностей, после чего на нанопрофилированной таким способом поверхности кремния парофазным химическим осаждением создавали тонкую пленку нитрида кремния при плазменном активировании этого процесса.

Как видим, все перечисленные способы создания AR являются многостадийными и сложными с точки зрения используемых технологических процессов.

В работе [5] описывается более простой процесс формирования антиотражающего покрытия посредством анизотропного химического щелочного травления поверхности кремния и последующего нанесения на нее тонкой пленки легированного алюминием оксида цинка (ZnO). Заметим, что AR из ZnO являются очень популярными, однако при использовании технологии [5] необходимо иметь в виду, что нанесение пленок толщиной в $1/4$ длины волны λ интенсивной линии солнечного спектра из материалов с шириной запрещенной зоны более 3 эВ приводит к интерференционному гашению отраженного света исключительно из спектральной полосы вблизи λ и только при близком к нормальному направлении падения лучей света на поверхность [6]. Для фотовольтаики же важно, чтобы покрытие проявляло антиотражающие свойства в широком интервале углов падения света во всем видимом спектре. Поэтому для снижения отражения от поверхностей кремниевых и других солнечных элементов предлагаются различные методы создания одномерных наноструктур оксида цинка с помощью гидротермального осаждения [7,8], нанопечать [9], импульсного лазерного осаждения [10], магнетронного распыления и последующей фотолитографии [11] и катодного электроосаждения их водных растворов [12–14]. При этом, как было показано посредством математического моделирования и подтверждено экспериментально [8,10–12,14–17], массивы наноструктур должны иметь такие геометрические параметры, при которых проявляется эффект глаза ночной бабочки.

Метод электрохимического осаждения наноструктур оксида цинка характеризуется рядом важных для широкомасштабного производства преимуществ: использованием несложного оборудования, простотой в управлении технологическими процессами и их высокой производительностью. Причем импульсный режим электроосажде-

[¶] E-mail: klochko_np@mail.ru

Таблица 1. Режимы импульсного катодного электроосаждения наноструктурированных массивов ZnO

Образец	Состав электролита	U относительно Ag/AgCl, В		t , °С	Время электроосаждения, мин	Толщина пленки d , нм
		U_{off}	U_{on}			
61/FTO	Zn(NO ₃) ₂ -0.01 М NaNO ₃ -0.1 М	-0.8	-1.2	70	10	900
9/Si					5	550
60/FTO		-0.8	1.4	70	10	700
62/FTO						85
75/Si		-0.8	-1.5	70	5	370
76/Si					30	1200
77/FTO					—	—
71/Si		-0.8	-1.6	70	5	—
63/FTO		Zn(NO ₃) ₂ -0.05 М NaNO ₃ -0.1 М	-0.8	-1.4	70	10

ния имеет дополнительные рычаги управления морфологией наноструктур ZnO, их кристаллической структурой и оптическими свойствами [14]. В нашей более ранней работе [14] были представлены результаты исследования влияния режимов импульсного электрохимического осаждения массивов оксида цинка, выращенных на стеклянных подложках с прозрачными электропроводными слоями легированного фтором оксида олова SnO₂:F (FTO), на такие оптические параметры ZnO как прозрачность и отражение в видимой области при различных углах облучения, на оптическую ширину запрещенной зоны E_g и энергию Урбаха E_o , а также на структурные характеристики, а именно параметры кристаллической решетки, микронапряжения, остаточные напряжения и текстуру и, кроме того, на морфологию выращиваемых массивов. Эти исследования выявили условия образования наноструктурированных массивов ZnO с параболическим профилем наноразмерных выступов, которые были визуализованы методом атомной силовой микроскопии. Оптимизация режимов импульсного электроосаждения позволила скорректировать размеры параболических нановыступов и таким образом обеспечить создание на основе электроосажденных массивов оксида цинка пригодного для использования в оптоэлектронике антиотражающего покрытия с эффектом глаза ночной бабочки на поверхности FTO.

Поскольку наиболее широко используемыми солнечными элементами в настоящее время являются СЭ на основе монокристаллического кремния, проблема увеличения эффективности поглощения света их базовыми слоями остается особенно актуальной, для чего создаются антиотражающие покрытия непосредственно на кремниевых поверхностях. Поэтому в данной работе изучено влияние режимов импульсного электрохимического осаждения на морфологию поверхности, структуру и оптические параметры слоев оксида цинка, выращенных не только на стеклянных подложках, покрытых SnO₂:F, но и на Si, и определены условия формирования на этих поверхностях покрытий со свойствами однородных

планарных пленок оксида цинка и условия создания наноструктурированных массивов ZnO с эффектом глаза ночной бабочки.

2. Методика эксперимента

Изготовление массивов оксида цинка выполняли аналогичным описанному ранее в [14,18] методом импульсного катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке с неперемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.01–0.05 М Zn(NO₃)₂ и 0.1 М NaNO₃ при температурах 70–85°С (табл. 1). В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали пластины FTO марки TEC 7 фирмы Pilkington, USA или полированные пластины из монокристаллического кремния с ориентацией (100) марки КДБ-10 с p - n^+ -переходами, сформированными на глубине 1.6–1.8 мкм путем термодиффузии фосфора (поверхностное сопротивление n^+ -Si составляло 5.6 Ом/□). Противоеlectродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. С помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного программатором ПР-8, для осуществления импульсного электролиза на подложку-катод подавали прямоугольные импульсы потенциала: нижний предел катодного потенциала обозначался U_{off} , верхний предел — U_{on} (потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgCl). Рабочий цикл (Dc , duty cycle), т.е. отношение длительности импульса к сумме длительностей импульса и паузы, и частота f как величина, обратная сумме длительностей импульса и паузы, составляли 0.4 и 2 Гц соответственно. В работах [14,18] нами ранее было выявлено, что указанные выше режимы импульсного электроосаждения наиболее благоприятны для создания на поверхности FTO одномерных наноструктурированных массивов ZnO.

Исследование оптических свойств слоев 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 $T(\lambda)$ использовали подложки ФТО. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g слоев ZnO определяли аналогично описанному в [14,18] 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_o , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости $\ln[-\ln(T)]$ от hv . Фактор светорассеяния (Hf , Haze factor) рассчитывали в соответствии с [19] как отношение диффузного отражения R_d к общему отражению R (сумме диффузного R_d и зеркального R_s отражений). Измерения R_d и R_s проводили при углах падения света относительно нормали к поверхности подложки ϑ в 0–45°. Толщины d слоев ZnO определяли с использованием интерференционных пиков на кривых зеркального отражения $R_s(\lambda)$ по аналогии с [20]:

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \vartheta}} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (1)$$

где ϑ — угол падения света относительно нормали к подложке образца; λ_1 и λ_2 — длины волн, соответствующие максимумам в спектре зеркального отражения; n_1 — усредненный показатель преломления ZnO в интервале длин волн λ_1 и λ_2 ; Δm — число максимумов между λ_1 и λ_2 .

В табл. 1 отсутствуют данные о толщинах тех массивов оксида цинка, на графиках $R_s(\lambda)$ которых не наблюдалось интерференционных экстремумов.

С целью анализа структурных и субструктурных параметров массивов ZnO рентгеновские спектры (XRD) регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН-4М в излучениях CoK_α ($\lambda_{CoK_\alpha} = 1.7889 \text{ \AA}$) и NiK_α ($\lambda_{NiK_\alpha} = 1.65784 \text{ \AA}$). Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу–Брентано ($\theta-2\theta$). Обработка полученных рентген-дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$ 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 (coherent scattering region, CSR) и величин микронапряжений $\Delta d/d$ (где d — период кристаллической решетки согласно JCPDS, Δd — разница между экспериментальным и эталонным значениями периода кристаллической решетки) в массивах оксида цинка производилась путем анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов, с учетом наличия инструментального уширения методом аппроксимаций Вильямсона–Холла согласно [21,22]. Параметры кристаллической решетки a и c 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 [21,22]. Остаточные напряжения σ в массивах оксида цинка рассчитывали на основании данных о периодах решетки электроосажденных c и эталонных c_{bulk} образцов с использованием значений констант упругости материала в различных направлениях согласно [22]:

$$\sigma = -233 \frac{c - c_{bulk}}{c_{bulk}}; \quad c_{bulk} = 5.206. \quad (2)$$

Для исследования текстуры электроосажденных массивов оксида цинка по методу Харриса использовали значения интегральных интенсивностей рентген-дифрактометрических пиков в соответствии с [21]. 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.

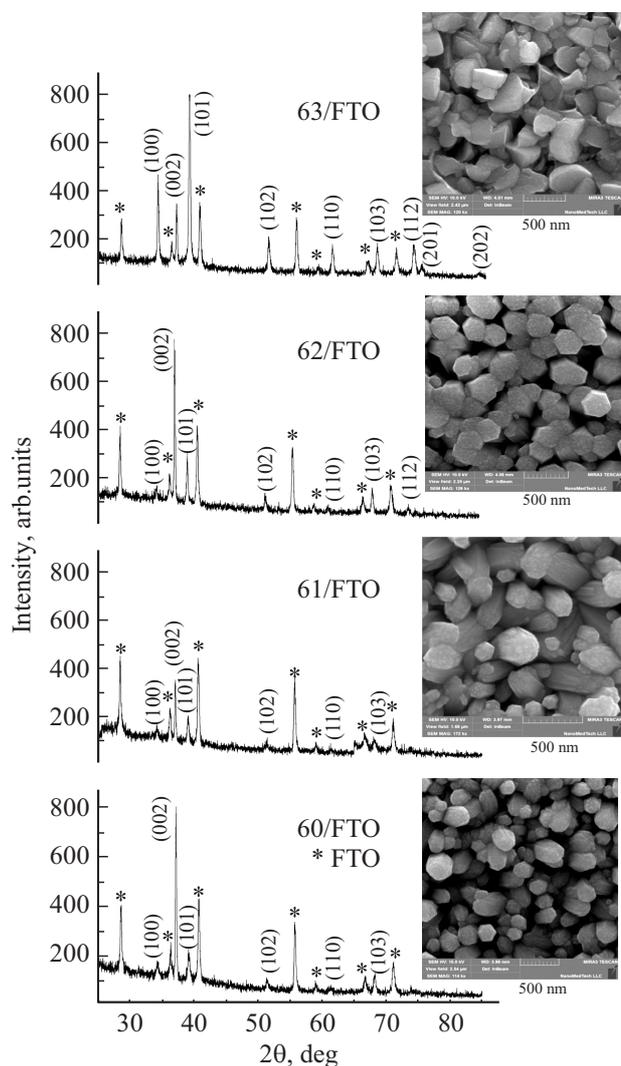
Исследование морфологии поверхности массивов оксида цинка производили методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) высокого разрешения Tescan Mira 3 LMU. Однородность покрытия подложек массивами оксида цинка оценивали с помощью металлургического микроскопа Sigeta MM-700, который является инвертированным типом оптического микроскопа.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы наноразмерных массивов оксида цинка, выращенных на подложках ФТО в указанных в табл. 1 режимах импульсного катодного электроосаждения, и соответствующие им растровые электронно-микроскопические снимки. Из дифрактограмм можно видеть, что все пленки являются однофазными и имеют гексагональную структуру ZnO модификации вюрцит (JCPDS 36-1451). Исследования влияния температуры и концентрации электролита, а также катодных потенциалов на структурные и субструктурные параметры ZnO, рассчитанные по результатам рентген-дифрактометрических исследований, выявили (табл. 2), что все электроосажденные массивы оксида цинка были нанокристаллическими (их области когерентного рассеивания не превышали десятков или одной–двух сотен нанометров), характеризовались увеличенными параметрами кристаллических решеток вдоль оси c по сравнению с эталонным ZnO (в соответствии с JCPDS 36-1451, $a = 3.250 \text{ \AA}$, $c = 5.207 \text{ \AA}$),

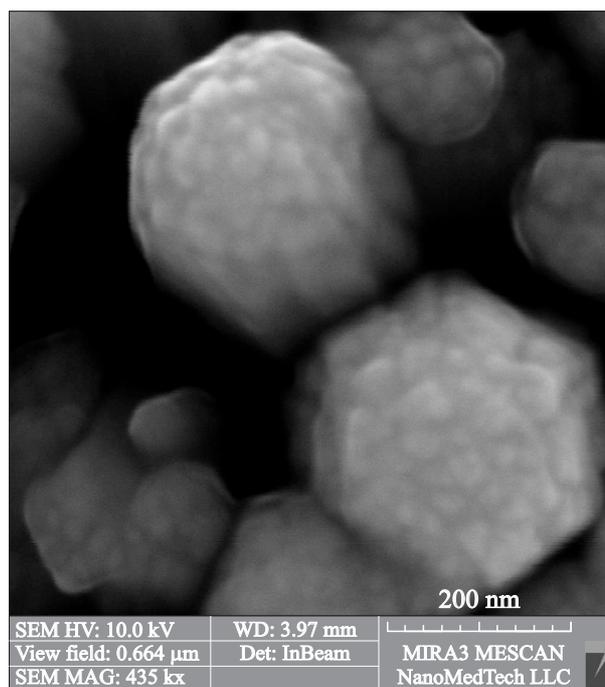
Таблица 2. Структурные и субструктурные характеристики электроосажденных массивов ZnO

Образец	CSR, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$	σ , ГПа	Параметры решетки, Å				Текстура	
				Метод Нельсона–Рилли		МНК		Полюсная плотность, P_{hkl}	hkl
				a	c	a	c		
60/FTO	40–60	0.2–1.9	–0.36	3.249	5.221	3.251	5.214	3.6	(002)
61/FTO	80–180	0.4–0.8	–0.45	3.231	5.236	3.249	5.216	2.4	(002)
9/Si	40–60	0.6–1.9	–0.22	3.256	5.208	3.247	5.211	1.9	(002)
62/FTO	40–70	0.8–1.6	–0.54	3.256	5.217	3.256	5.218	3.4	(002)
76/Si	70–200	1.3–2.3	–0.59	3.246	5.236	3.244	5.219	4.1	(002)
63/FTO	50–100	0.4–1.3	–0.54	3.249	5.221	3.251	5.218	1.7	(112)

**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы наноразмерных массивов оксида цинка, выращенных на подложках FTO (излучение $NiK\alpha$), и соответствующие им растровые электронно-микроскопические снимки.

а также незначительными микронапряжениями $\Delta d/d$ и остаточными напряжениями σ сжатия. Зато существенными были различия в текстуре массивов. Полученный в

более концентрированном по ионам цинка электролите образец 63/FTO практически не был текстурирован, что хорошо подтверждает его растровый электронно-микроскопический снимок на рис. 1. Остальные образцы были в той или иной степени текстурированы в направлении $\langle 001 \rangle$, т.е. перпендикулярно поверхности подложки, и являлись одномерными наноструктурами — наностержнями. Из осажденных на FTO массивов ZnO наиболее явно визуализированной текстурой (001) отличался образец 62/FTO ($P_{002} = 3.4$), выращенный при повышенной температуре ($t = 85^\circ\text{C}$) и при потенциале катодных импульсов $U_{on} = -1.4\text{ В}$. На рис. 1 хорошо видны шестигранные торцы плотно расположенных наностержней 62/FTO. Массив 60/FTO, электроосажденный при более низкой температуре ($t = 70^\circ\text{C}$) и при $U_{on} = -1.4\text{ В}$, состоял из рыхло упакованных более тонких наностержней, вершина каждого нано-

**Рис. 2.** Растровый электронно-микроскопический снимок массива 61/FTO при большом увеличении.

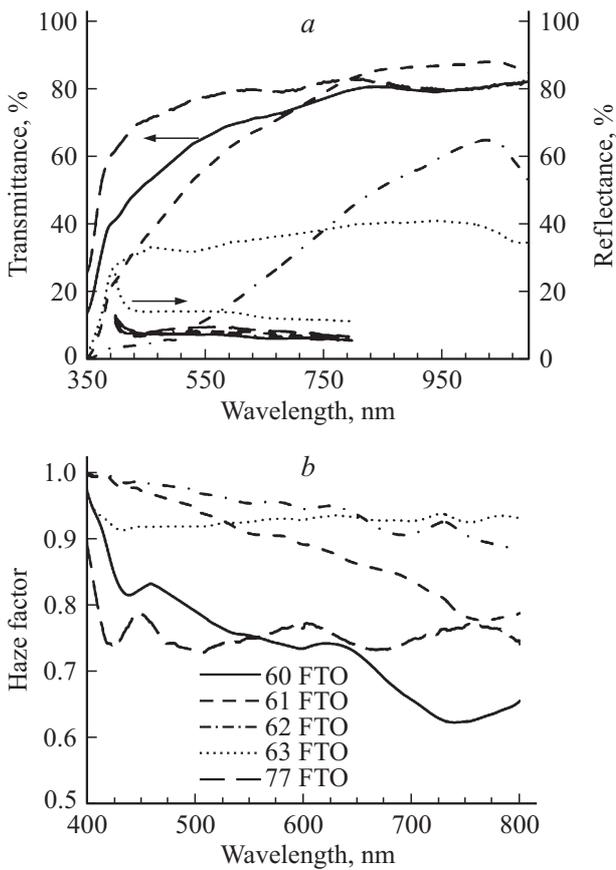


Рис. 3. Спектры пропускания $T(\lambda)$ и общего отражения $R(\lambda)$ (a), спектры фактора светорассеяния $Hf(\lambda)$ (b) для образцов ZnO на поверхности FTO (угол падения света относительно нормали к подложке $\vartheta = 8^\circ$).

стержня имела хорошо различимую шестигранную поверхность, расположенную параллельно плоскости подложки ($P_{002} = 3.6$). В массиве 61/FTO, выращенном при $t = 70^\circ\text{C}$ и при $U_{\text{on}} = -1.2\text{ В}$, головки наностержней округлые ($P_{002} = 2.4$), а сами наностержни имеют близкий к параболическому профиль и характерные размеры 100–350 нм, что, как было показано ранее нами [14] и другими авторами [2,6,8,10–11,15–17], способствует проявлению антиотражающего эффекта глаза ночной бабочки. На рис. 2 показан снимок массива 61/FTO, сделанный при большом увеличении растрового электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU, на нем особенно отчетливо видна полусферическая форма окончаний наностержней ZnO.

В табл. 1 приведены также режимы электроосаждения, а в табл. 2 — структурные и субструктурные параметры массивов оксида цинка, выращенных при более отрицательных значениях потенциалов импульсов ($U_{\text{on}} = -1.5\text{ В}$ и $U_{\text{on}} = -1.6\text{ В}$) на подложках $\text{SnO}_2:\text{F}$ на стекле (образец 77/FTO) и на кремниевых пластинах (образцы 71/Si, 75/Si и 76/Si). Как было обнаружено нами экспериментально, более отрицательные U_{on} способствуют лучшей адгезии массивов ZnO к Si. Известно [23], что электроосаждение на поверхность полированных кремниевых пластин осложнено недостаточной адгезией

получаемых слоев из-за гидрофобизации поверхности кремния вследствие ее наводораживания в процессе химического полирования в кислотных растворах. Наши эксперименты показали, что потенциалы $U_{\text{on}} = -1.5\text{ В}$ и $U_{\text{on}} = -1.6\text{ В}$ при импульсном катодном электроосаждении ZnO на Si помогают преодолеть проблему адгезии.

Поскольку антиотражающее покрытие должно одновременно быть прозрачным для солнечного света, мы исследовали спектры оптического пропускания $T(\lambda)$, зеркального отражения $R_s(\lambda)$ и диффузного отражения $R_d(\lambda)$ массивов ZnO на подложках $\text{SnO}_2:\text{F}$ на стекле. На рис. 3, a показаны спектры $T(\lambda)$ и спектры общего отражения $R(\lambda)$, а на рис. 3, b приведены зависимости от длины волны света фактора светорассеяния Hf для образцов ZnO на поверхности FTO. Можно видеть, что наиболее прозрачными оказались наноструктурированные массивы оксида цинка, электроосажденные в не концентрированном по ионам цинка электролите при температуре $t = 70^\circ\text{C}$ и при U_{on} в интервале от -1.2 до -1.5 В , т.е. образцы 60/FTO, 61/FTO и 77/FTO. Отметим, что при еще более отрицательных значениях $U_{\text{on}} = -1.6\text{ В}$ наноструктурированные массивы ZnO на поверхности FTO были темноватыми, с серо-коричневым оттенком, вероятно, из-за присутствия

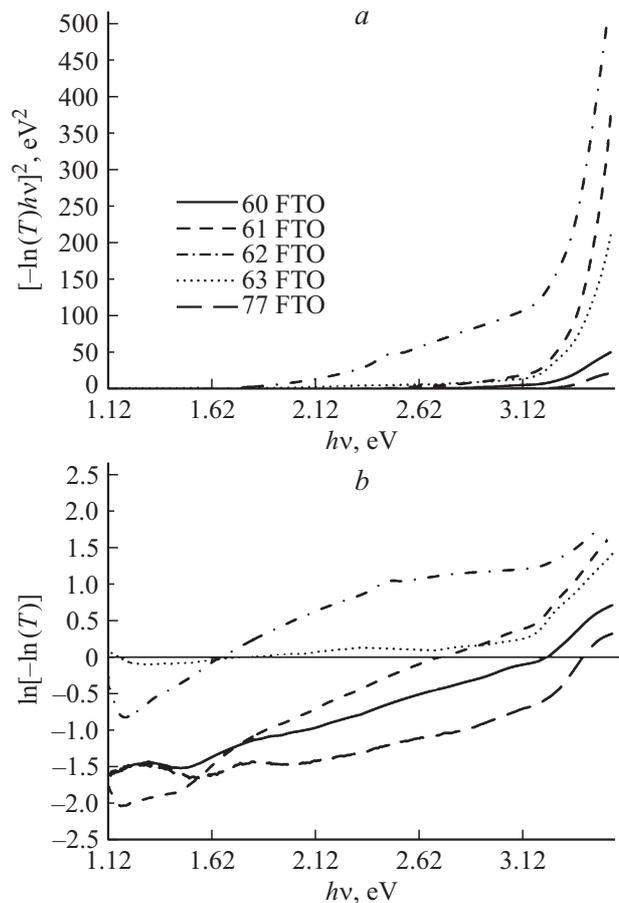


Рис. 4. Графические зависимости для определения ширины запрещенной зоны E_g (a) и энергии Урбаха E_o (b) наноразмерных массивов оксида цинка, выращенных на подложках FTO.

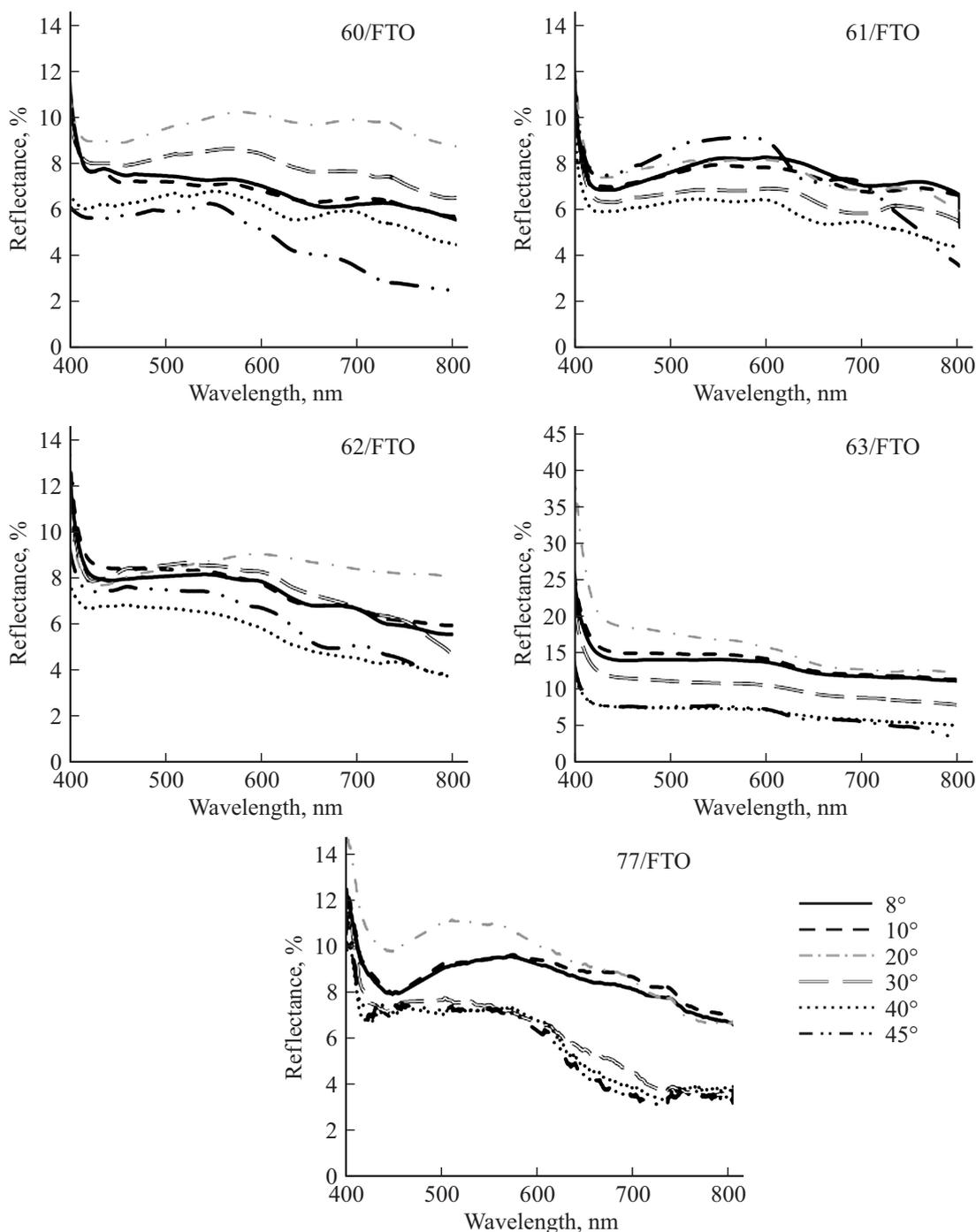


Рис. 5. Спектры общего отражения $R(\lambda)$, снятые при различных углах ϑ в интервале 8–45° для образцов ZnO на поверхности FTO.

в них наночастиц Zn, и поэтому явно непригодными в качестве AR солнечных элементов. На основании рис. 3, *b* можно сделать вывод, что отражение массивов оксида цинка имело преимущественно диффузный характер, как это и свойственно наноструктурам. Светорассеяние Hf образцов 62/FTO и 63/FTO оказалось высоким во всем видимом диапазоне. Образец 60/FTO преимущественно рассеивал видимый свет в его коротковолновой области, поскольку представлял

собой массив более мелких нанородов ZnO. В общем отражении образца 77/FTO доля зеркального отражения была более высокой, чем у остальных. Отметим также, что для всех массивов на подложках $\text{SnO}_2:\text{F}$ на стекле, за исключением образца 63/FTO, общее отражение R в интервале длин волн 430–800 нм при близком к нормальному падению света ($\vartheta = 8^\circ$) было постоянным и составляло 8–9% (для 63/FTO $R = 13\%$). Расчет величины оптической ширины запрещенной зоны E_g

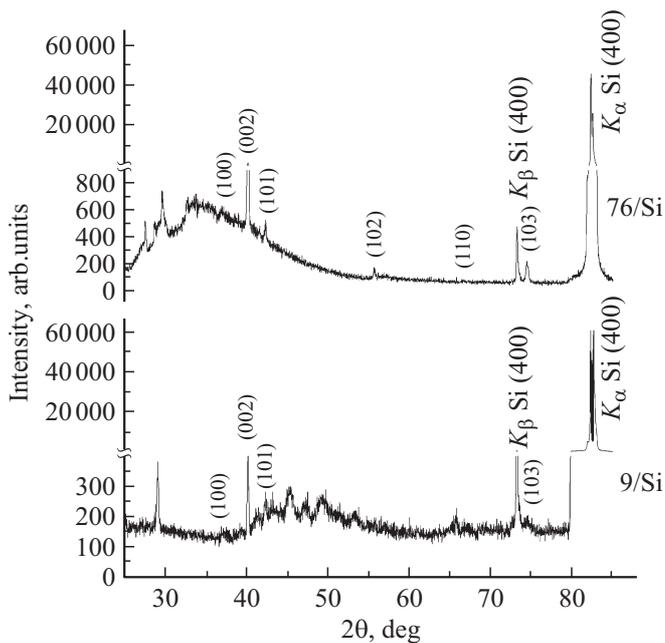


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы наноструктурированных массивов ZnO, электроосажденных на поверхности монокристаллических пластин кремния (излучение $\text{CoK}\alpha$).

и энергии Урбаха E_o , выполненный с использованием приведенных на рис. 4 графических зависимостей, показал, что материал наноструктурированных массивов широкозонный ($E_g = 3.21\text{--}3.36$ эВ), соответствующий ZnO. Его энергия Урбаха E_o составляет $0.29\text{--}0.48$ эВ. Как видно на рис. 5, у образцов 61/FTO и 62/FTO отражение света низкое и мало зависит от угла его падения ϑ и от длины волны. Напротив, образец 77/FTO отличается малым отражением света только для определенных λ и углов освещения. Режимы получения этих образцов в дальнейшем были выбраны для изготовления и исследования AR на кремниевых пластинах.

На рис. 6 показаны типичные рентгеновские дифрактограммы наноструктурированных массивов ZnO, электроосажденных на поверхности монокристаллических пластин кремния, а именно, образцов 9/Si и 76/Si, условия изготовления которых приведены в табл. 1. На обеих дифрактограммах наблюдается гало, которое объясняется в соответствии с [23] аморфизацией кремния в процессе формирования $p\text{--}n^+$ -переходов путем термодиффузии фосфора, в результате которой в приповерхностной области монокристалл Si превращается в ряд разупорядоченных областей. Имеются также пики, объясняемые присутствием различных фосфидов кремния, образующихся в процессе формирования слоя n^+ -Si в пластине p -Si. По данным рентгеновской дифрактометрии, все слои, электроосажденные на кремниевые пластины, по фазовому составу представляли собой ZnO модификации вюрцит. Анализ структурных и субструктурных характеристик массивов показал (табл. 2), что по величине областей когерентного рассеяния CSR, микронапряжений $\Delta d/d$ и остаточных напряжений σ

образцы ZnO на кремнии мало отличаются от тех, которые были электроосаждены на подложки FTO. По типу и совершенству текстуры образцы ZnO на кремнии подобны тем, которые в аналогичных режимах были электроосаждены на поверхность FTO. Массив 9/Si, выращенный в том же режиме, что и 61/FTO, т. е. в неконцентрированном по ионам цинка электролите с температурой 70°C и при потенциале импульсов $U_{\text{on}} = -1.2$ В, характеризовался слабой текстурованностью в направлении (001) ($P_{002} = 1.9$). Электроосажденный при $U_{\text{on}} = -1.5$ В образец 76/Si имел совершенную текстуру (001), что характерно и для массивов ZnO, выращенных в электролите того же состава и температуры на поверхности FTO при потенциалах импульсов U_{on} в интервале от -1.4 до -1.5 В. Полюсная плотность образца 76/Si была максимальной ($P_{002} = 4.1$).

Исключительно совершенная текстурованность массивов оксида цинка, электроосажденных на Si при потенциалах импульсов $U_{\text{on}} = -1.5$ В, проявилась и в их оптических свойствах. В отличие от всех других слоев оксида цинка на Si, которые делали поверхность кремния диффузно рассеивающей свет и темно-серой на вид, образцы 75/Si и 76/Si, электроосажденные при $U_{\text{on}} = -1.5$ В в течение 5 и 30 мин соответственно (табл. 1) и поэтому отличающиеся толщинами (370 и 1200 нм соответственно), помимо темной диффузно рассеивающей свет окраски обладали также интерференционным окрашиванием, цвет которого зависел от угла освещения. На рис. 7 приведены зависимости общего отражения полированных поверхностей кремниевых пластин и наноструктурированных массивов ZnO, выращенных на поверхности Si, от длины волны освещения λ для четырех различных углов падения света ϑ : 8, 20, 30 и 45° . Помимо этого, на рис. 7 для тех же образцов ZnO на кремнии показана зависимость $Hf(\lambda)$ при угле падения света $\vartheta = 8^\circ$. На графиках $R(\lambda)$ образцов 75/Si и 76/Si наряду с антиотражающим эффектом отчетливо видны осцилляции отражения. В соответствии с [7,15,17] такие интенсивные осцилляции отражения Фабри–Перо (Fabry–Pérot) характерны для интерференции света в тонких пленках оксида цинка. В них отраженные от параллельных границ воздух/ZnO и ZnO/Si лучи интерферируют друг с другом, что и проявляется в виде осцилляций отражения. Дополнительным подтверждением сказанному служит зависимость осцилляций от угла освещения и ее снижение при увеличении ϑ до $30\text{--}45^\circ$, демонстрируемые на рис. 7 и наблюдавшиеся также авторами [15]. Отметим кроме того, что при увеличении толщины слоев ZnO от 370 нм (образец 75/Si) до 1200 нм (образец 76/Si) общее отражение уменьшается при всех λ и ϑ . В [7] описано, что в тех случаях, когда очень плотно расположенные наностержни ZnO мало различались по высоте, так что создавался оптический эффект однородной планарной пленки этого материала, наблюдалось возникновение осцилляций отражения Фабри–Перо в массивах наностержней оксида цинка на полированной поверхности кремния. Из сказанного следует сделать вывод, что при потенциале импульса $U_{\text{on}} = -1.5$ В в не

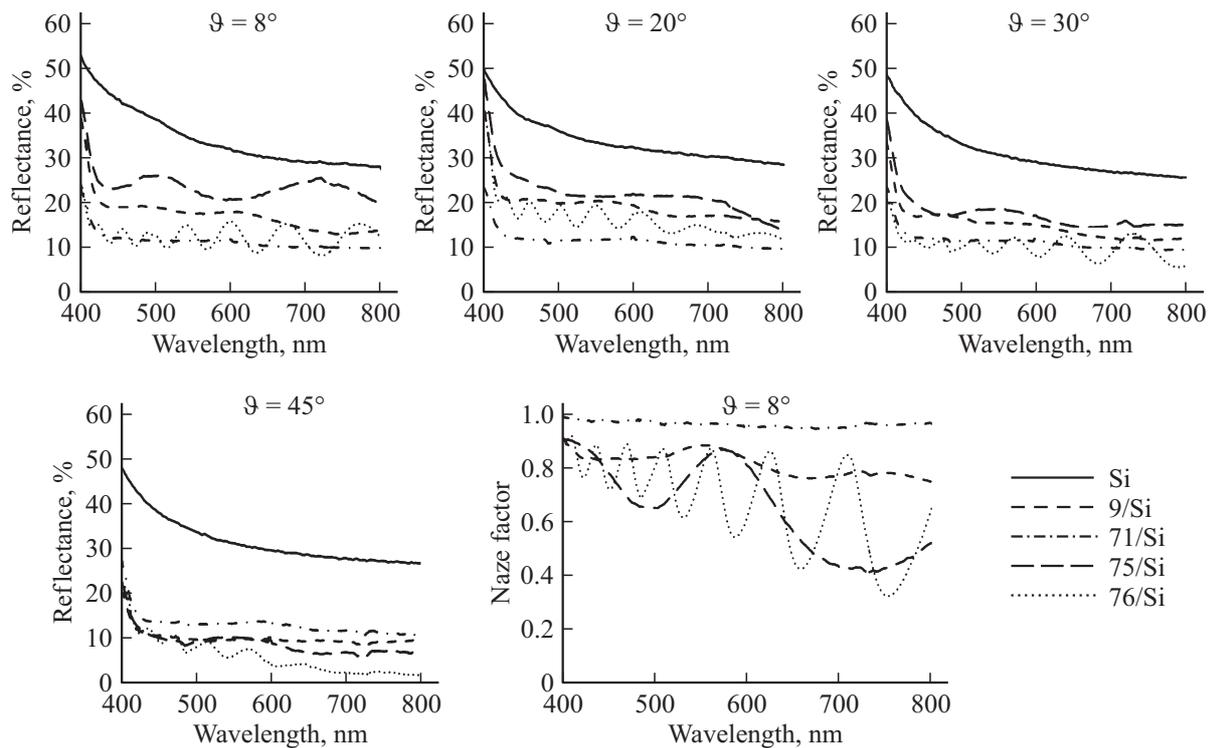


Рис. 7. Спектры общего отражения $R(\lambda)$ полированных поверхностей кремниевых пластин и наноструктурированных массивов ZnO, выращенных на поверхности Si, для четырех различных углов ϑ падения света относительно нормали к подложке и спектры фактора светорассеяния $Hf(\lambda)$ при $\vartheta = 8^\circ$.

концентрированном по ионам цинка электролите при $t = 70^\circ\text{C}$ наноструктурированные массивы оксида цинка не обладают эффектом глаза ночной бабочки.

На рис. 7 приведены также зависимости общего отражения $R(\lambda)$ при разных углах освещения ϑ и кривая $Hf(\lambda)$ для наноструктурированного массива ZnO, электроосажденного на полированную кремниевую пластину в разбавленном по ионам цинка электролите при $t = 70^\circ\text{C}$ и $U_{\text{on}} = -1.6\text{ В}$ (образец 71/Si). Этот образец характеризуется хорошей адгезией оксида цинка к Si, имеет диффузно рассеивающую свет темно-серую окраску, не демонстрирует осцилляций отражения. Фактор светорассеяния Hf образца 71/Si максимальный, он приближается к единице во всем видимом диапазоне, свидетельствуя о том, что зеркальное отражение от 71/Si ничтожно. В то же время, как видно из сравнения зависимостей общего отражения $R(\lambda)$ при разных ϑ , отражение образца 71/Si сильно зависит от угла освещения. Таким образом, наноструктурированный массив, электроосажденный в импульсном режиме с $U_{\text{on}} = -1.6\text{ В}$, также не обладает эффектом глаза ночной бабочки. Приведенный на рис. 8 микроскопический снимок демонстрирует его неоднородную, покрытую наростами поверхность. На вставке показан сделанный с таким же увеличением снимок поверхности полированной кремниевой пластины, использовавшейся в качестве подложки. На рис. 8 демонстрируются также микроскопические снимки вполне однородных поверхностей образцов 75/Si и 9/Si, которые были выращены в том же электролите и при той же

температуре, при $U_{\text{on}} = -1.5\text{ В}$ и при $U_{\text{on}} = -1.2\text{ В}$ соответственно. Анализ спектров общего отражения образца 9/Si обнаружил, что его R меньше, чем у близкого ему по толщине 75/Si ($d_{9/\text{Si}} = 550\text{ нм}$, $d_{75/\text{Si}} = 370\text{ нм}$), и не имеет интерференционных осцилляций. Фактор светорассеяния Hf образца 9/Si высокий для всех λ видимого спектра, что свидетельствует о преимущественно диффузном характере отражения этого массива ZnO. На вид образец 9/Si темный и бархатистый. Общее отражение 9/Si мало зависит от угла освещения в интервале $8 \geq \vartheta \geq 30^\circ$. Все перечисленные выше характеристики свидетельствуют о проявлении наноструктурированным массивом 9/Si эффекта глаза ночной бабочки.

4. Обсуждение

В данной работе мы применили результаты наших более ранних исследований и сделанные нами ранее [14,18,24] выводы по влиянию условий импульсного электрохимического осаждения слоев оксида цинка на их структуру, оптические свойства и морфологию поверхности для более широкой области потенциалов катодных импульсов U_{on} , используемых при электроосаждении ZnO, и для подложек из полированных пластин Si с целью изготовления антиотражающих покрытий на кремнии. В соответствии с [14,18,24] при частоте импульсов $f = 2\text{ Гц}$ и рабочем цикле $D_c = 0.4$ в водных растворах нитратов цинка и натрия создаются условия

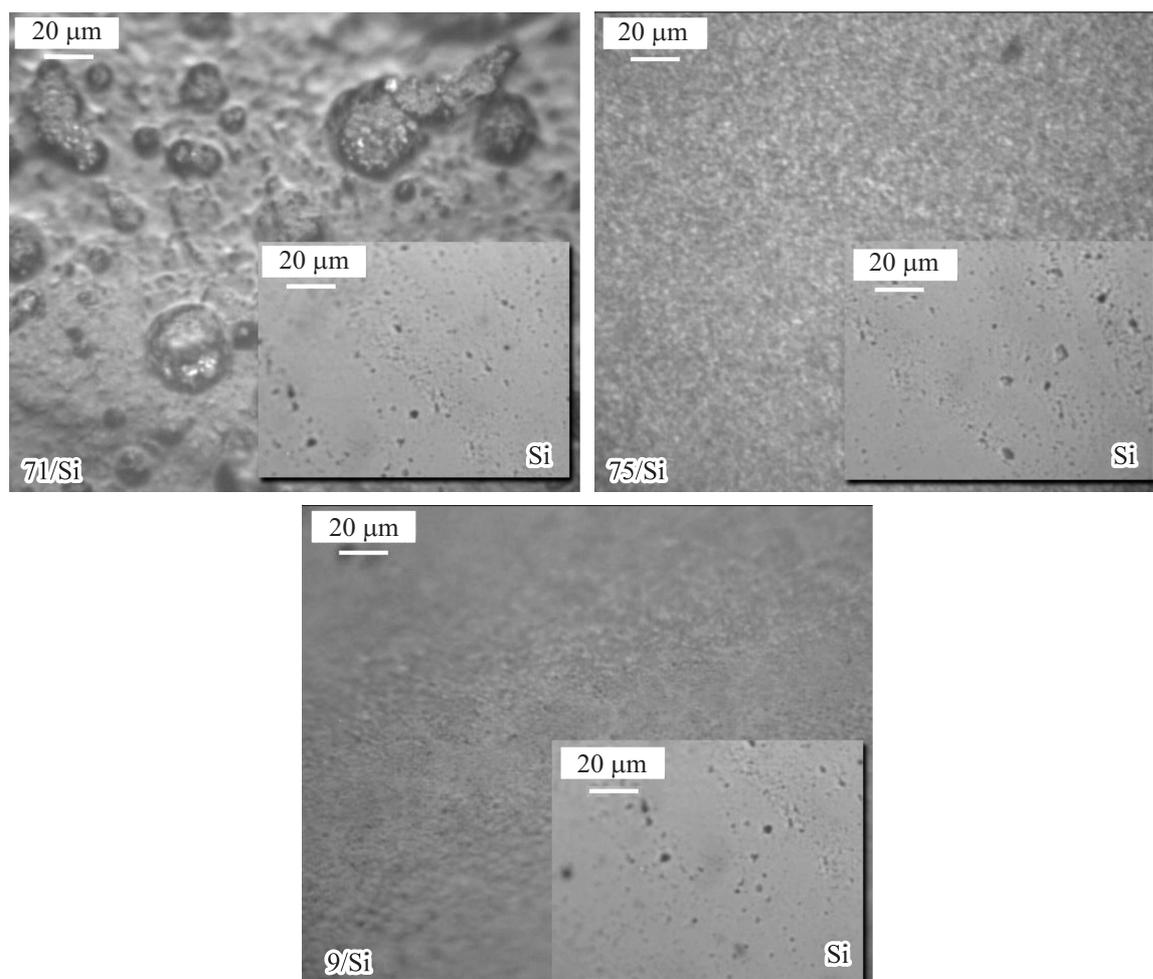


Рис. 8. Микроскопические снимки поверхности массивов ZnO, электроосажденных на Si, и соответствующих им подложек из полированных кремниевых пластин, полученные с помощью металлургического микроскопа.

для формирования наноструктур в виде наностержней ZnO, растущих перпендикулярно поверхности подложки. Обнаруженное явление объясняется изменением соотношения скоростей нескольких конкурирующих катодных процессов в ходе периодического варьирования катодного потенциала между значениями U_{off} и U_{on} . Вероятность этих процессов определяется их равновесными электрохимическими потенциалами и катодными перенапряжениями, которые в свою очередь зависят от стандартных потенциалов каждого электрохимического процесса, от состава и температуры электролита и от времени протекания процесса, т.е. от f и D_c . Процессы, относящиеся к первому типу, — это электрохимическое восстановление на катоде-подложке нитрат-ионов с образованием гидроксильных групп, которые взаимодействуют с ионами цинка и формируют таким образом ZnO. Второй конкурирующий процесс — это электрохимическое восстановление на катоде-подложке воды с образованием газообразного водорода, пузырьки которого, адсорбируясь на плоскости (002) оксида цинка, блокируют ее преимущественный рост, в результате чего электроосажденные наноструктурированные массивы

ZnO не имеют текстуры. Было показано [14,18,24], что при $U_{\text{off}} = -0.8$ В второй процесс невозможен по термодинамическим и кинетическим причинам, а при $U_{\text{on}} \geq -1.4$ В он происходит намного менее интенсивно, чем процессы первого типа. Третий конкурирующий процесс — это восстановление на катоде цинка с дальнейшим его окислением нитрат-ионами до ZnO. В соответствии с данными, приведенными в работах [14,18,24], процесс восстановления цинка возможен только при U_{on} и протекает тем интенсивнее, чем больше концентрация $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в электролите и чем отрицательнее значение U_{on} .

В полном согласии с приведенным выше, в данной работе показано, что независимо от материала подложки, при потенциале импульсов $U_{\text{on}} = -1.4$ В на катоде формируются наностержни оксида цинка, ориентированные перпендикулярно поверхности подложки, т.е. текстурированные вдоль оси $\langle 001 \rangle$. Вершины наностержней ZnO представляют собой плоские шестиугольники. Текстура (001) усовершенствуется, а плотность расположения наностержней на подложке увеличивается с ростом температуры электролита и с увеличением потенциала

импульсов, и поэтому при $U_{\text{он}} = -1.5$ В массив выровненных по высоте наностержней ZnO воспринимается светом как однородная плоская пленка, вследствие чего наблюдаются осцилляции отражения Фабри–Перо. И хотя прозрачные наноструктурированные массивы оксида цинка микрометровой толщины, электроосажденные на Si при $U_{\text{он}} = -1.5$ В, более чем в 3 раза снижают общее оптическое отражение от поверхности (если не учитывать интерференционные осцилляции), происходит это, вероятно, благодаря низкому коэффициенту преломления материала, поскольку такие массивы ZnO ведут себя как однослойные антиотражающие покрытия, эффективность которых зависит от угла освещения и от длины световой волны.

При еще большем увеличении $U_{\text{он}}$ до -1.6 В за время импульса потенциала процесс восстановления цинка интенсифицируется настолько, что за время паузы весь цинк не успевает окислиться нитрат-ионами до оксида. Вероятно, количество цинка в слоях ZnO, электроосажденных при $U_{\text{он}} = -1.6$ В, не превышает предела чувствительности рентгеновского дифрактометра, поскольку дифрактограммы таких образцов не выявили фазы Zn. Однако в пользу нашего предположения говорят те факты, что указанные пленки на подложках FTO были темноватыми, имели серо-коричневый оттенок и что поверхность таких слоев была исключительно неоднородной независимо от материала подложки.

При импульсном электролизе с более низким потенциалом $U_{\text{он}} = -1.2$ В скорости электрохимических катодных процессов первого и третьего типов невелики, поэтому соизмеримой с ними становится скорость второго процесса — выделения водорода, адсорбция пузырьков которого препятствует преимущественному росту кристаллографической плоскости (002). В результате формируются прозрачные наноструктурированные слои ZnO в виде массивов наностержней с полусферическими окончаниями. Такие массивы, выращенные на подложках FTO, обладают антиотражающим эффектом глаза ночной бабочки, проиллюстрированным нами ранее в [14] и подтвержденным в данной работе. В случае импульсного электроосаждения массивов ZnO на полированную поверхность кремниевых пластин в тех же режимах, при потенциалах импульсов $U_{\text{он}} = -1.2$ В, также проявляется эффект глаза ночной бабочки.

5. Заключение

В данной работе нами продемонстрировано формирование на поверхности кремниевых пластин антиотражающих наноструктурированных массивов оксида цинка посредством их импульсного электрохимического осаждения из водных растворов.

Выявлена идентичность условий импульсного электрохимического осаждения наноструктурированных массивов оксида цинка с определенными морфологией, кристаллической структурой и оптическими свойствами на подложках из прозрачного электропроводного оксида олова и на пластинах монокристаллического кремния.

Показана возможность получения в зависимости от параметров процесса импульсного электрохимического осаждения ZnO планарных однослойных покрытий или массивов наностержней этого материала, как имеющих форму шестигранных призм, так и демонстрирующих эффект глаза ночной бабочки, на поверхностях легированного диоксида олова и на полированных кремниевых пластинах.

Список литературы

- [1] H. Cui, S. Pillai, P. Campbell, M. Green. *Sol. Energy Mater., Solar Cells*, **109**, 233 (2013).
- [2] J. Liu, M. Ashmkan, G. Dong, B. Wang, F. Yi. *Sol. Energy Mater., Solar Cells*, **108**, 93 (2013).
- [3] J.-Y. Jung, H.-D. Um, S.-W. Jee, K.-T. Park, J.H. Bang, J.-H. Lee. *Sol. Energy Mater., Solar Cells*, **112**, 84 (2013).
- [4] S. Zhong, B. Liu, Y. Xia, J. Liu, J. Liu, Z. Shen, Z. Xu, C. Li. *Sol. Energy Mater., Solar Cells*, **108**, 200 (2013).
- [5] R. Barrio, N. González, J. Cañabe, J. J. Gandía. *Solar Energy*, **86**, 845 (2012).
- [6] A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik. *J. Opt. Soc. Am. A*, **28** (5), 770 (2011).
- [7] Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, C.-A. Lin, Y.-A. Dai, J.-H. He. *J. Mater. Chem.*, **20**, 8134 (2010).
- [8] B.-K. Shin, T.-I. Lee, J. Xiong, C. Hwang, G. Noh. *Sol. Energy Mater., Solar Cells*, **95**, 2650 (2011).
- [9] C. Battaglia, J. Escarré, K. Söderström, M. Charrière, M. Despeisse, F.-J. Haug, C. Ballif. *Nature Photonics*, **5**, 535 (2011).
- [10] M. Peres¹, M.J. Soares, A.J. Neves, T. Monteiro, V.E. Sandana, F. Teherani, D.J. Rogers. *Phys. Status Solidi A*, 1-4/DOI 10.1002/pssb.200983685 (2010).
- [11] J.W. Leem, D.H. Joo, J.S. Yu. *Sol. Energy Mater., Solar Cells*, **95**, 2221 (2011).
- [12] L. Aé, L.A.D. Kieven, J. Chen, R. Klenk, T. Rissom, Y. Tang, M.Ch. Lux-Steiner. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **18**, 209 (2010).
- [13] D. Dimova-Malnovska, P. Andreeva, M. Sendova-Vassileva, H. Nicheva, K. Starbova. *Energy Procedia*, **2**, 55 (2010).
- [14] Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **48** (4), 549 (2014).
- [15] Q. Yang, X.A. Zhang, A. Bagal, W. Guo, C.-H. Chang. *Nanotechnology*, **24**, 235 202 (2013).
- [16] R. Dewan, S. Fischer, V.B. Meyer-Rochow, Y. Özdemir, S. Hamraz, D. Knipp. *Bioinspiration & Biomimetics*, **7**, 016 003 (2012).
- [17] J.W. Leem, Y. M. Song, J. S. Yu. *Opt. Express*, **19** (S5), A1155 (2011).
- [18] Н.П. Клочко, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, Г.С. Хрипунов, А.В. Копач. *ФТП*, **47** (8), 1129 (2013).
- [19] S. Fernández, O. de Abril, F.B. Naranjo, J.J. Gandía. *Sol. Energy Mater., Solar Cells*, **95**, 2281 (2011).
- [20] F. Chowdhury. *J. Electron Dev.*, **10**, 448 (2011).
- [21] *Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум*, под ред. Л.С. Палатник (Киев, Вища шк., 1983).
- [22] С.В. Цыбуля. *Введение в структурный анализ нанокристаллов* (Новосибирск, НГУ, 2008).

- [23] N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, K.S. Klepikova, M.V. Kirichenko, V.M. Lyubov. *Solar Energy*, **98**, 384 (2013).
- [24] Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **46** (6), 845 (2012).

Редактор Т.А. Полянская

Antireflective nanostructured zinc oxide arrays produced by pulsed electrodeposition

N.P. Klochko, K.S. Klepikova, G.S. Khrypunov, N.D. Volkova, V.R. Kopach, V.M. Lyubov, M.V. Kirichenko, A.V. Kopach*

National Technical University
„Kharkiv Polytechnic Institute“,
61002 Kharkiv, Ukraine

* N. Zhukovsky National Aerospace University
„Kharkiv Aviation Institute“,
61070 Kharkiv, Ukraine

Abstract Conditions for a pulsed electrochemical deposition of zinc oxide nanostructure arrays with specific morphology, crystal structure and optical properties from aqueous electrolytes onto transparent conductive tin dioxide substrates and onto silicon wafers with embedded homojunctions have been studied in order to create antireflective coatings for solar cells. The possibility of obtaining planar single-layer antireflection coatings or nanorod's arrays of this material as having the shape of hexagonal prisms such as the layers demonstrated the moth eye effect have been revealed.