

УДК 544.77.052.5:539.216:661.8

В.Р. Копач<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Н.П. Ключко<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Г.С. Хрипунов<sup>1</sup>, докт. техн. наук, Ю. А. Мягченко<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук, Е.Е. Мельничук<sup>2</sup>, Е.С. Клепикова<sup>1</sup>, В.Н. Любов<sup>1</sup>, А.В. Копач<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина.

<sup>2</sup> - Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина.

## АНТИОТРАЖАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МАССИВОВ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Поверхности современных фотоэлектрических преобразователей характеризуются довольно высоким коэффициентом преломления, поэтому им свойственно значительное отражение света, для устранения которого прибегают к нанесению антиотражающих покрытий (АП). В данной работе впервые показана возможность создания АП в виде наноразмерных массивов оксида цинка с параболическим профилем методом импульсного электрохимического осаждения из водных электролитов. Исследование влияния режимов 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 на энергию Урбаха выполняли с помощью спектрофотометра СФ-2000, оснащенного приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000. Структурные характеристики, а именно, параметры кристаллической решетки, микронапряжения, остаточные напряжения и текстура анализировались по данным рентген-дифрактометрических исследований. Морфологию выращиваемых массивов исследовали полуконтактным методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на установке «НаноЛаборатория Нтегра Прима NT-MDT». Оптимизация режимов импульсного электроосаждения позволила скорректировать размеры параболических нановыступов и таким образом обеспечить создание на основе электроосажденных массивов оксида цинка пригодного для использования в фотоэлектрических преобразователях АП с эффектом глаза ночной бабочки. Библ. 7, табл. 1, рис. 5.*

**Ключевые слова:** антиотражающее покрытие, фотоэлектрический преобразователь, оксид цинка.

*Поверхні сучасних фотоелектричних перетворювачів характеризуються досить високим коефіцієнтом заломлення, тому їм властиво значне відображення світла, для усунення якого вдаються до нанесення антивідбиваючих покриттів (АП). У даній роботі вперше показана можливість створення АП у вигляді нанорозмірних масивів оксиду цинку з параболическим профілем методом імпульсного електрохімічного осадження з водних електролітів. Дослідження впливу режимів осадження масивів оксиду цинку на такі його оптичні властивості як прозорість і відображення у видимій області при різних кутах опромінення, на оптичну ширину забороненої зони та на енергію Урбаха виконували за допомогою спектрофотометра СФ-2000, оснащеного приставкою дзеркального і дифузного віддзеркалення СФО-2000. Структурні характеристики, а саме, параметри кристалічної решітки, мікронапруги, залишкові напруги і текстура аналізувалися за даними рентген-дифрактометричних досліджень. Морфологію вирощуваних масивів досліджували напівконтактним методом атомної силової мікроскопії (АСМ) на установці «НаноЛабораторія Нтегра Прима NT-MDT». Оптимізація режимів імпульсного електроосадження дозволила скорегувати розміри параболических нановиступів і таким чином забезпечити створення на основі електроосаджених масивів оксиду цинку придатного для використання в фотоелектричних перетворювачах АП з ефектом ока нічного метелика. Бібл. 7, табл. 1, мал. 5.*

**Ключові слова:** антивідбиваюче покриття, фотоелектричний перетворювач, оксид цинку

### Введение

Одним из условий эффективного преобразования солнечной энергии фотоэлектрическими преобразователями (ФЭП) является наиболее полное поглощение излучения их базовым слоем. Поскольку поверхности современных кремниевых и тонкопленочных ФЭП характеризуется довольно высоким коэффициентом преломления, их границам 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 полупроводниковых пластин. Профилированная поверхность

представляет собой множество микропирамид высотой в несколько микрометров. Излучение, попадая на поверхность микропирамиды, отражается под тем же углом и в большинстве случаев попадает на грань соседней микропирамиды. При этом, только за счет создания профилированной поверхности удастся снизить коэффициент отражения кремния с 35 % до 11 %. Однако, следует иметь в виду, что посредством создания профиля поверхности увеличивают также и поверхностно-рекомбинационные потери в ФЭП. Кроме того, профилирование поверхностей тонкопленочных солнечных элементов затруднительно, поскольку их толщины ограничены несколькими микрометрами. В то же время, антиотражающие покрытия применимы как для монокристаллических, так и для тонкопленочных ФЭП. Пленочные АП изготавливают путем нанесения диэлектрических пленок толщиной в  $1/4$  длины волны  $\lambda$ , интенсивной линии солнечного спектра, что приводит к интерференционному гашению отраженного света из спектральной полосы вблизи  $\lambda$ . Для создания антиотражения во всем видимом диапазоне используют многослойные пленочные АП, в которых каждый слой обеспечивает интерференционное гашение отражения на своем участке спектра. Например, кремниевые ФЭП с рекордными КПД покрывают двойным слоем АП  $MgF_2/ZnS$  [2]. Недостатками вышеуказанных методов создания антиотражающих поверхностей являются не только 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 нанобразований и воздушных промежутков между ними, благодаря чему фотоны солнечного света воспринимают их не как дискретные объекты, но как среду с усредненным для системы воздух-твердый материал небольшим коэффициентом преломления. Согласно последним исследованиям [1–5], очень важно, чтобы коэффициент преломления наноразмерных массивов плавно изменялся от своей минимальной величины на границе с воздухом до максимального значения, характерного для твердого тела. Нанокристаллические массивы с эффектом глаза ночной бабочки могут создаваться посредством специальной обработки полупроводникового материала базового слоя ФЭП, но это чревато рекомбинационными потерями [2]. По мнению [3–5], наиболее перспективен путь изготовления прозрачных для видимого света массивов наностержней оксида цинка ( $ZnO$ ). Материал  $ZnO$  является дешевым, доступным и нетоксичным, он широко используется в конструкциях различных ФЭП. В настоящее время процессы изготовления наноструктур из  $ZnO$  для 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 морфологии антиотражающих покрытий. Например, авторы [1] предлагают использовать в качестве антиотражающего покрытия для халькопиритного тонкопленочного солнечного элемента 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 нанобразования в массиве должен иметь форму параболы. В данной работе впервые показана возможность создания антиотражающих покрытий в виде наноразмерных массивов оксида цинка с параболическим профилем выступов методом импульсного электрохимического осаждения из водных электролитов. Исследуется влияние режимов электрохимического осаждения оксида цинка на морфологию, структуру и оптические свойства наноразмерных массивов.

#### Методика эксперимента

Изготовление массивов оксида цинка осуществляли методом катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке с перемешиваемым водным электролитом, содержащим  $0.05 \text{ M Zn(NO}_3)_2$  и  $0.1 \text{ M NaNO}_3$ , при температурах  $60\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали стеклянные пластины, покрытые прозрачными электропроводными слоями легированного фтором оксида олова ( $\text{SnO}_2:F$ , или FTO) фирмы Pilkington, USA (далее – FTO). Противозатродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод  $\text{Ag/AgCl}$ . С помощью импульсного

потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного программатором ПР-8, для осуществления импульсного электролиза на подложку-катод подавали прямоугольные импульсы потенциала, так что нижний предел катодного потенциала относительно электрода сравнения  $U_{off}$  составлял  $-0.8$  В, а верхний предел  $U_{on}$  был  $-1.4$  В (потенциалы здесь и далее приведены относительно электрода сравнения Ag/AgCl). Таким образом, амплитуда изменения потенциала катода при импульсном электролизе составляла  $0.6$  В. Рабочий цикл  $Dc$  рассчитывали как отношение времени  $T_{on}$ , когда потенциал катода составлял  $U_{on}$ , к сумме  $T_{on}$  и  $T_{off}$  ( $T_{off}$  – время при потенциале катода  $U_{off}$ ). Величину  $Dc$  изменяли от  $0.2$  до  $0.6$ . При электроосаждении каждого отдельного образца в течение 1 часа частота импульсов  $f$ , то есть величина, обратная сумме  $T_{on}$  и  $T_{off}$ , сохранялась постоянной и находилась в пределах от  $2$  Гц до  $1$  кГц.

Исследование оптических свойств массивов оксида цинка осуществлялось в спектральном диапазоне  $400-800$  нм 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 ФТО. Оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g$  слоев оксида цинка определяли посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  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  $hv$ .

С целью анализа структурных и субструктурных параметров массивов ZnO рентгеновские спектры регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН-4М в излучении  $CoK_{\alpha}$  ( $\lambda_{CoK_{\alpha}} = 1.7889$  Å). Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу-Брентано ( $\theta-2\theta$ ). Обработка полученных рентген-дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  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 (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  $a$  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 [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 рентген-дифрактометрических 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  $(hkl)$ , то есть 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 (АСМ) на установке «НаноЛаборатория Нтегра Прима NT-MDT».

### Результаты и их обсуждение

В литературе [3] приведены полученные методом АСМ профили поверхности выступов на роговице глаза ночной бабочки *Samegaria 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, что средняя высота

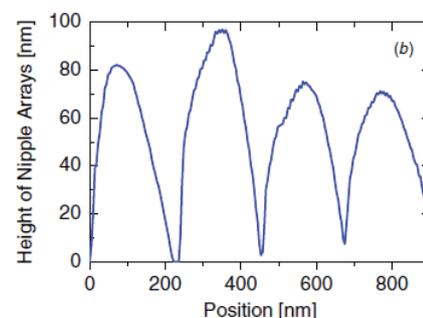


Рис. 1.

выступов примерно 70 нм с периодом их расположения в массиве 200 нм оптимальны 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.

Исследования электрохимически осажденных массивов оксида цинка показало (рис. 2, таблица 1), что все они состоят из ZnO гексагональной модификации вюрцит (JCPDS 36-1451,  $a = 3.250 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.207 \text{ \AA}$ ), как правило, текстурированы перпендикулярно поверхности подложки, то есть 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 P33, режимы получения, оптические и структурные свойства которого приведены в таблице 1, демонстрирует (рис. 3 а) эффект антиотражения во всем видимом диапазоне и в широком диапазоне углов облучения – от 0 до 45 °. Плоское и трехмерное АСМ-изображения поверхности этого образца (рис. 3 б, в), а также полученные посредством обработки снимков АСМ гистограмма высот неровностей (рис. 3 г) и профиль сечения массива ZnO (рис. 3 д) 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 табл. 1 и рентгеновская дифрактограмма на рис. 2 демонстрируют, что массив P33 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  $E_g$ , отличается высоким значением энергии Урбаха  $E_o$ , являющейся мерой разупорядочения слоев.

Таблица 1

Оптические свойства массивов ZnO, выращенных в различных режимах электроосаждения

Номер образца	Режимы электроосаждения		Оптические свойства			Структурные параметры								
	$f$ (Гц)	$Dc$	$T_{400-800}$ (%)	$E_g$ (eV)	$E_o$ (eV)	Параметры решетки (Å)				CSR (нм)	$\Delta d/d \times 10^3$	$\sigma$ , ГПа	Текстура	
						по Нельсону-Рилли		по МНК					$P(hkl)$	$(hkl)$
						$a$	$c$	$a$	$c$					
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	(002)
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 1.5	(002) (103)
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	(002)
P39	2	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	(002)
P43		0.4	63	3.29	0.16	3.256	5.217	3.257	5.218	57-119	0.5-1.3	-0.45	3.3	(002)
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	(002)

Представленная на рис. 3 характерная форма его рельефа проявляется на оптических свойствах в виде очень малой прозрачности в видимом диапазоне  $T_{400-800}$ , 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 2 Гц (соответственно, массивы P18, P16 и P39) 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).

Электроосажденный при  $f = 2$  Гц массив оксида цинка P39, по данным таблицы 1, имеет широкую оптическую запрещенную зону, маленькую энергию Урбаха, образован кристаллитами, текстурированными перпендикулярно поверхности подложки ( $P(hkl) = 4.0$ ) с увеличенными областями когерентного рассеяния, малыми микронапряжениями и остаточными напряжениями. Его прозрачность в видимом диапазоне  $T_{400-800} = 0.68$ . Высота большинства выступов образца P39 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  $T_{on}$  и  $T_{off}$  при одной и той же, наиболее благоприятной для АП с эффектом глаза ночной бабочки частоте импульсов потенциала  $f = 2$  Гц, то есть варьирование рабочего цикла  $D_c$ , позволило осуществить оптимизацию антиотражающих свойств электроосажденных массивов оксида цинка. На рисунке 5 показаны спектры пропускания и отражения массивов P43 и P31. Можно видеть, что относительный рост длительности импульса  $T_{on}$  способствует увеличению прозрачности и уменьшению отражения света во всем видимом диапазоне длин волн.

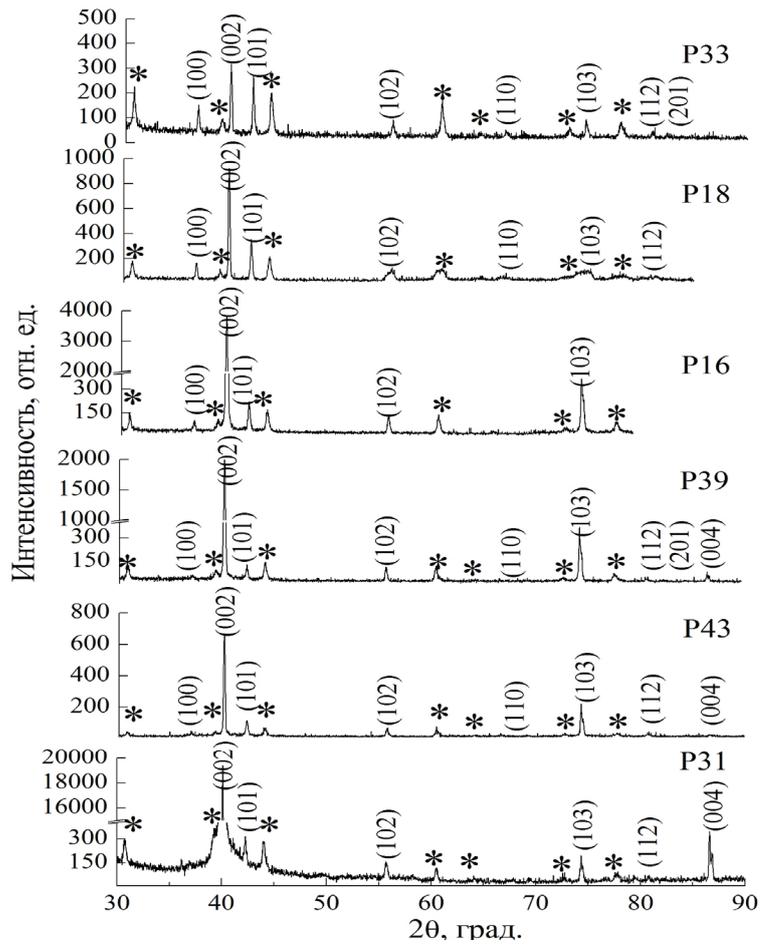


Рис. 2

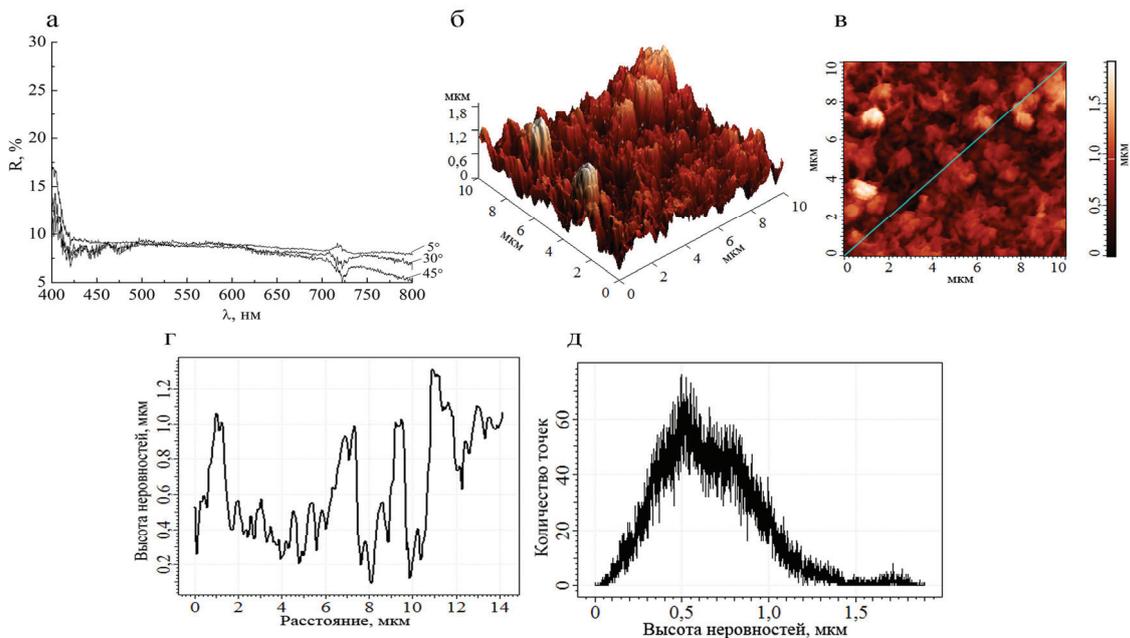
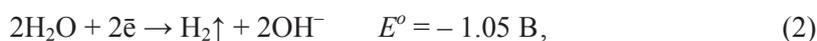
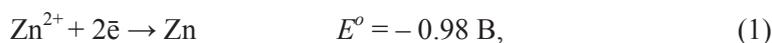


Рис. 3: а – зависимость оптического отражения  $R$  от длины волны  $\lambda$  и от угла падения излучения; б, в – трехмерное и плоское АСМ-изображения поверхности; г – гистограмма высот неровностей; д – профиль сечения массива

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  $E^o$  более положителен, чем потенциал катода. Вероятными реакциями в используемом нами электролите являются перечисленные ниже:



При  $U_{off} = -0.8 \text{ В}$  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:

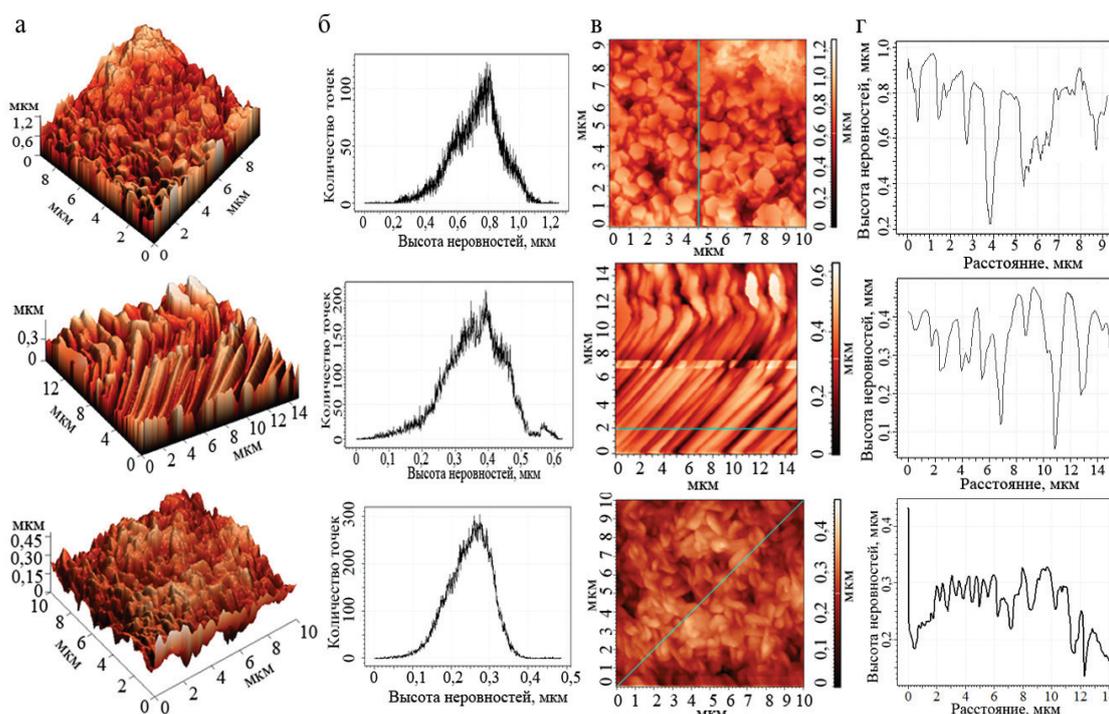
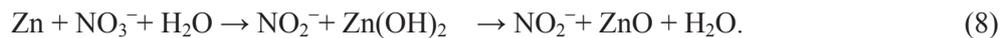


Рис. 4

Верхний ряд – P18, средний ряд – P16, нижний ряд – P39: а – трехмерное АСМ-изображение поверхности; б – гистограмма высот неровностей; в – плоское АСМ-изображение поверхности; г – профиль сечения массива

Поскольку при  $U_{off} = -0.8 \text{ В}$  на катоде не выделяется водород, торможения роста плоскости оксида цинка (002) не происходит, ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Zn}^{2+}$  диффундируют к катоду для образования  $\text{ZnO}$  по реакциям (3), (5), (6) и (7). Наоборот, при  $U_{on} = -1.4 \text{ В}$  в дополнение к реакциям (2-7) осуществляется также катодное восстановление цинка по реакции (1), за которым при  $U_{off}$  следует гетерогенная химическая реакция:



В результате, при импульсном электролизе скорость наращивания массивов оксида цинка при относительно более длительных  $T_{on}$  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 высокие значения полюсной плотности  $P(002)$  при частоте  $f = 2$  Гц и рабочем цикле  $Dc = 0.6$  (табл.1, рис. 2).

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 проявляется 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  $f = 2$  Гц осаждение происходит преимущественно при самом отрицательном потенциале, близком к  $U_{on} = -1.4$  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 P39 на рис. 4).

При увеличении частоты импульсов до  $f = 20$  Гц действительный потенциал катода при  $U_{on}$  становится более положительным, из-за чего число центров кристаллизации уменьшается, и результатом является утолщение ориентированных в направлении  $\langle 001 \rangle$  кристаллов оксида цинка до нескольких сотен нанометров (образец P16 на рис. 4). Увеличение частоты импульсов потенциала катода до  $f = 200 - 1000$  Гц приводит к усилению влияния емкостного процесса на потенциал катода, из-за чего действительный катодный потенциал при  $U_{on}$  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  $\langle 001 \rangle$  (соответственно, образец P18 на рис. 4 и образец 33 на рис. 3).

### Заключение

Исследование 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 скорректировать 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

1. *Aé L., Kieven L.A.D., Chen J., Klenk R., Rissom T., Tang Y., Lux-Steiner M.Ch.* ZnO nanorod arrays as an antireflective coating for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2010. – V.18. – P. 209–213.
2. *Boden S.A., Bagnall D.M.* Optimization of moth-eye antireflection schemes for silicon solar cells // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2010. – V.18. – P. 195–203.
3. *Dewan R., Fischer S., Meyer-Rochow V.B., Özdemir Y., Hamraz S., Knipp D.* Studying nanostructured nipple arrays of moth eye facets helps to design better thin film solar cells // Bioinspiration & Biomimetics. – 2012. – V.7. – 016003 (8pp).

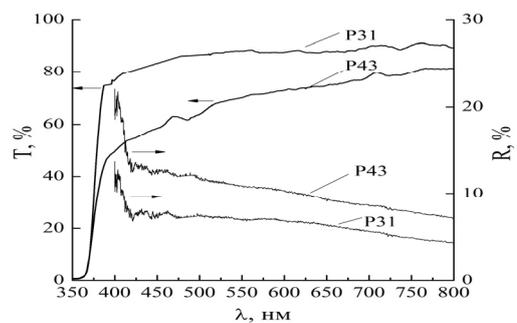


Рис. 5

4. Leem J.W., Joo D.H., Yu J.S. Biomimetic parabola-shaped AZO subwavelength grating structures for efficient antireflection of Si-based solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. – P. 2221–2227.
5. Shin B.-K., Lee T.-I., Xiong J., Hwang C., Noh G. Bottom-up grown ZnO nanorods for anantireflective moth-eye structure on CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. –P. 2650–2654.
6. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / под ред. Л.С. Палатник. – Киев: Вища школа, 1983. – 264 с.
7. Цыбуля С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. – Новосибирск: НГУ, 2008. – 92 с.

### ELECTRODEPOSITED ZINC OXIDE ARRAYS AS ANTIREFLECTIVE COATINGS FOR SOLAR CELLS

V.R.Kopach<sup>1</sup>, N.P.Klochko<sup>1</sup>, G.S.Khrypunov<sup>1</sup>, Y.O.Myagchenko<sup>2</sup>,  
E.E.Melnychuk<sup>2</sup>, K.S.Klepikova<sup>1</sup>, V.N.Lyubov<sup>1</sup>, A.V.Kopach<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> - Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, Ukraine.

*Surfaces of current photovoltaic devices are characterized by a high refractive index, so they tend to significant reflection of light. This explains the need for an antireflective coating (AR). In this paper, for the first time we demonstrate the possibility of creating the AR in the form of nano-scale zinc oxide array with a parabolic profile by its pulse electrodeposition from aqueous electrolytes. The study of the influence of the zinc oxide deposition mode on their optical properties such as transparency and reflection in the visible region at different angles of radiation, the optical band gap and Urbach energy were performed using a spectrophotometer SF-2000 equipped with specular and diffuse reflection attachment SFO-2000. Structural characteristics, namely, lattice parameters, microstrains, residual stress and texture were analyzed by X-ray diffractometry. Morphology of the grown arrays was investigated by intermittent-contact atomic force microscopy (AFM) using a NanoLaboratory Ntegra Prima NT-MDT setup. Optimization of the pulse electrodeposition mode allowed to adjust the size of parabolic nipples and thus to create AR moth-eye structure based on the electrodeposited zinc oxide arrays, which is suitable for use in photovoltaic devices. Bibliography. 7, Table. 1, Fig. 5.*

**Keywords:** antireflective coatings, photovoltaic device, zinc oxide

1. Aé L., Kieven L.A.D., Chen J., Klenk R., Rissom T., Tang Y., Lux-Steiner M.Ch. ZnO nanorod arrays as an antireflective coating for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2010. – V.18. – P. 209–213.
2. Boden S.A., Bagnall D.M. Optimization of moth-eye antireflection schemes for silicon solar cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2010. – V.18. – P. 195–203.
3. Dewan R., Fischer S., Meyer-Rochow V.B., Özdemir Y., Hamraz S., Knipp D. Studying nanostructured nipple arrays of moth eye facets helps to design better thin film solar cells // *Bioinspiration & Biomimetics*. – 2012.– V.7.– 016003 (8pp).
4. Leem J.W., Joo D.H., Yu J.S. Biomimetic parabola-shaped AZO subwavelength grating structures for efficient antireflection of Si-based solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. – P. 2221–2227.
5. Shin B.-K., Lee T.-I., Xiong J., Hwang C., Noh G. Bottom-up grown ZnO nanorods for anantireflective moth-eye structure on CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. –P. 2650–2654.
6. Structure and physical properties of the solid. Laboratory practice / ed. L.S. Palatnik. – Kiev: Vyscha shkola, 1983. – 264. (Rus.)
7. Tsybulya S.V. Introduction to the structural analysis of the nanocrystals. – Novosibirsk: NGU, 2008. – 92 p. (Rus.)