

ZnO:W 透明导电薄膜的调制生长与表面氢化处理

胡克艳, 陈义川, 张效华, 朱文均, 帅伟强, 胡跃辉*

景德镇陶瓷大学机械与工程学院, 江西 景德镇 333403

摘要 采用射频磁控溅射法, 在不同溅射功率下沉积 ZnO:W 薄膜层 55 min, 然后通入体积分数为 5% 的氢气, 并保持溅射参数不变, 表面氢化处理 8 min, 获得了表面具有绒面结构的 ZnO:W 透明导电薄膜。对样品的显微形貌、结构和表面绒度等性能进行了测试与分析, 结果表明: 在 200 W 的溅射功率条件下, 氢化处理 8 min 获得的 ZnO:W 样品表面绒度达到 92.82, 同时具备优异的导电性能(电阻率均值 $3.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)。这种表面绒面结构有望进一步提高 ZnO 透明导电电极电池的转换效率。

关键词 薄膜; ZnO:W 透明导电薄膜; 磁控溅射; 氢化处理; 绒面结构; 陷光效应

中图分类号 TN204

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0531001

Modulation Growth and Surface Hydrogenation Treatment of ZnO:W Transparent Conductive Films

Hu Keyan, Chen Yichuan, Zhang Xiaohua, Zhu Wenjun, Shuai Weiqiang, Hu Yuehui

School of Mechanical and Electrical Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333403, China

Abstract Under different sputtering powers, the ZnO:W film layers are deposited for 55 min by the radio frequency magnetron sputtering method, and then are hydrotreated for 8 minutes by maintaining the stability of sputtering parameters and adding hydrogen with a volume fraction of 5%. The ZnO:W transparent conductive films with surface-textured structures are obtained. The micro-morphology, structure and surface-texturing degree of samples are tested and analyzed. The results indicate that, the surface-texturing degree of the ZnO:W samples after hydrogenation for 8 min at the sputtering power of 200 W reaches 92.82, meanwhile, their electro-conductivity is superior whose average electrical resistivity is $3.93 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. It is hopeful for this surface textured structure to further improve the conversion efficiency of the ZnO transparent conductive electrode cells.

Key words thin films; ZnO:W transparent conductive films; magnetron sputtering; hydrogenation treatment; textured structure; light trapping effect

OCIS codes 310.6860; 310.6870

1 引 言

氧化锌透明导电(ZnO-TCO)薄膜具有优异的透明导电性能,并且环保、价格便宜,已成为新一代透明电极材料^[1-6],被广泛应用于单晶硅、多晶硅等第一代硅基太阳能电池和第二代铜铟镓硒(CIGS)薄膜电池领域^[7]。通常对太阳能电池电极透明导电薄膜进行绒面处理以增大入射光被吸收的概率,促进电池电子-空穴的产生,从而有效提高太阳能电池的光电子转换效率,因此,应用于薄膜太阳能电池电

极的 ZnO-TCO 薄膜绒面结构的制备研究已成为热点之一^[8-10]。

国内外很多学者都对氧化锌(ZnO)薄膜表面绒面结构进行了研究。Gombert 等^[11]采用表面凹坑结构实现了表面亚波长绒面结构,达到了减少光反射的效果。这些凹坑结构可以通过微电子领域的等离子体刻蚀^[12]或者腐蚀刻蚀^[13-15]等途径获得,然而这种方法需要先利用磁控溅射制备样品后,再在第二空间下进行刻蚀工艺,增加了工艺的复杂性,并造成材料的浪费。也有报道采用溶胶凝胶法^[16]或水

收稿日期: 2017-11-13; 收到修改稿日期: 2017-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(61464005)、江西省科技厅自然科学基金重点项目(20143ACB21004, 20151BDH80031, 20151BAB212008)、江西省教育厅自然科学基金项目(GJJ150912)

作者简介: 胡克艳(1983—),男,博士,副教授,主要从事半导体材料及器件方面的研究。E-mail: hukeyan123@126.com

* 通信联系人。E-mail: 8489023@163.com

热法等溶液法^[17-18]制备纳米线阵列结构,或通过结合衬底表面腐蚀和 ZnO 纳米阵列结构来增大表面绒度,从而实现薄膜表面的仿生结构和表面陷光性能^[19-22],一定程度上增大了太阳能电池的转换效率。但是,这些化学溶液法往往需要较为繁琐的化学制备步骤,以及较长的反应时间,增加了薄膜制备的风险性和不稳定性。

将氢气(H₂)和溅射气体氩气(Ar)一起通入溅射室可以对 ZnO 薄膜形貌起到显著的改性作用,但高浓度氢气的加入会显著减小薄膜的结晶度,大大增加晶格缺陷,从而影响透明导电薄膜的电子传导能力;而低浓度的氢等离子对 ZnO 薄膜表面的刻蚀效果不明显。本文采用二步法实现了表面绒面结构良好且具有高导电性能的透明导电 ZnO:W(钨掺杂氧化锌)薄膜的制备,即首先采用纯氩气磁控溅射沉积 55 min,然后在保证溅射参数不改变的条件下,通入体积分数为 5% 的氢气再溅射沉积 8 min 以获得导电能力和表面绒面结构兼优的 ZnO:W 透明导电薄膜。

2 实验与表征

采用射频磁控溅射法,在石英玻璃衬底上沉积 ZnO:W 薄膜层的基本流程及参数如下。石英衬底的清洗:首先用稀盐酸将其清洗干净,再依次用丙酮、酒精和去离子水各超声清洗 15 min。溅射靶材选择为 ZnO:WO₃(质量比 98.5:1.5)陶瓷靶,溅射气体为 Ar(质量分数为 99.99%),靶衬间距设置为 51 mm,衬底温度为室温(即不加热),溅射室背景气压为 8.0×10^{-4} Pa,通入的溅射气体压强为 1 Pa,流量保持在 30 mL/min(标准下)。ZnO:W 透明导电薄膜的调制生长与表面氢化处理的制备工艺过程如下:第一,溅射功率依次设定为 100, 200, 300 W,磁控溅射 55 min 以获得 ZnO:W 薄膜层(将获得的样品标记为 W-1、W-2 和 W-3);第二,保持溅射参数不变,通入体积分数为 5% 的氢气,表面氢化处理 8 min,得到相应的氢刻蚀结构 ZnO:W 薄膜,标记样品为 WH-1、WH-2 和 WH-3,如图 1 所示。

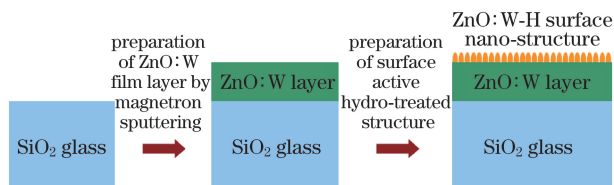


图 1 ZnO:W 透明导电薄膜的制备示意图

Fig. 1 Schematic of preparation for ZnO:W transparent conductive films

在室温下,采用德国 Bruker 公司生产的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜的结构特性进行表征,采用广州昆德科技公司生产的 KDY-1 型四探针电阻率/方阻测试仪测定薄膜电阻;采用日本 JEOL 公司生产的 QuanTA-200F 电子扫描显微镜(SEM)分析薄膜的显微形貌和结构;采用美国珀金埃尔默公司生产的 Perkin Elmer Lameda 750 型紫外-可见分光光度计分析薄膜的光谱散射和透过性能;利用日本 HITACHI 公司生产的 Nicolet F7000 型偏振稳态荧光光谱仪以及北京未来科技公司生产的 SHIMADZU IRprestige-21 红外分光计分别测量薄膜的光致发光(PL)光谱和样品的傅里叶变换红外光谱。

3 结果与讨论

3.1 表面氢化处理前后 ZnO:W 薄膜的表面形貌特征

在溅射功率分别为 100, 200, 300 W 的条件下,经过 55 min 射频磁控溅射沉积,获得的样品 W-1、W-2 和 W-3 的表面 SEM 形貌如图 2(a)、(c)、(e)所示,可观察到,当溅射功率从 100 W 增大到 200 W,表面形貌变化显著,由碎沙状结构变成呈岛状分布的颗粒状形貌特征,并且随着溅射功率的增大,ZnO:W 薄膜的致密度显著增大。

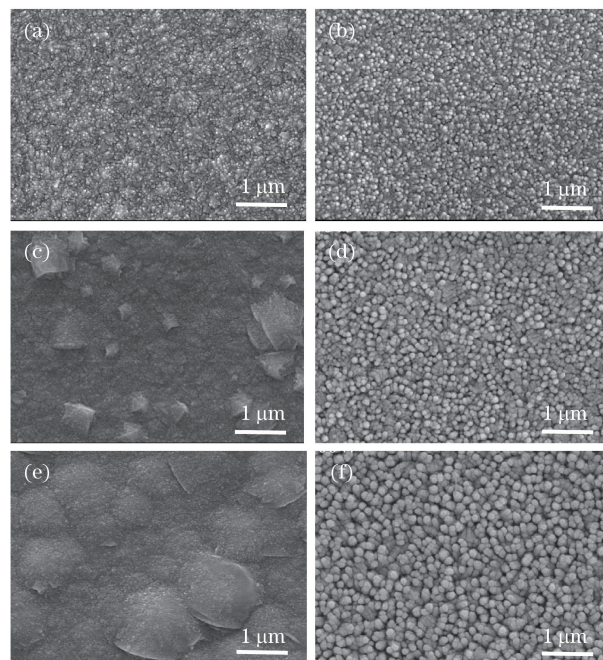


图 2 ZnO:W 薄膜表面 SEM 图。(a) W-1; (b) WH-1; (c) W-2; (d) WH-2; (e) W-3; (f) WH-3

Fig. 2 Surface SEM images of ZnO:W films. (a) W-1; (b) WH-1; (c) W-2; (d) WH-2; (e) W-3; (f) WH-3

当溅射功率达到 300 W 时,出现大团颗粒形貌特征,表面粗糙度提高。这主要是因为随着溅射功率的增大,粒子能量增大,表面迁移率能力增强,因此薄膜致密度增大,但随着溅射功率的进一步增大,由于溅射粒子到达衬底后来不及长大,就被后面到达的粒子所覆盖,造成粒子堆积形成大团颗粒形貌。

而各样品再经氢化处理 8 min 后,ZnO:W 薄膜表面 SEM 形貌发现显著变化,如图 2(b)、(d)、(f) 所示,这些表面形貌的改变主要表现为:经氢刻蚀后,薄膜表面结晶形貌由雪花状结构或团颗粒状结构变成纳米柱状晶结构。这主要是因为氢气的通入改变了溅射粒子的化学组成,活性氢在晶格中打断 Zn—O 化学键,H 结合 O 形成 O—H 键,或结合 O 和 Zn 形成 Zn—H—O 键,起到刻蚀作用且形成羟基,大量羟基相互聚集形成羟基基团,这些相对疏松的羟基基团在高速溅射粒子的轰击下易于形成绒面结构。样品 W-3 和 WH-3 的表面傅里叶变换红外光谱特征如图 3 所示,样品 WH-3 中在 1505,1557,1650,1683,1715 cm⁻¹ 处的吸收对应 Zn—H 键的吸收,样品 WH-3 在 3450,3570,3650,3750,3800,

3855 cm⁻¹ 处的吸收对应 H—O 的吸收;而在相同的测试条件下,样品 W-3 在相同光谱区域内仅有微弱的吸收(这主要是由于表面存在 H₂O 分子)^[23-24]。结果表明,在磁控溅射沉积过程中,活性氢的通入使得薄膜表面形成了羟基基团,正是这些疏松羟基基团的存在,使得薄膜表面形成刻蚀绒面结构。并随着溅射功率的增大,溅射原子的轰击能量增大,薄膜表面的刻蚀效果增强。

3.2 表面氢化处理 ZnO:W 薄膜的表面绒度表征与讨论

ZnO:W 薄膜表面绒度是一个衡量光谱透射能力、散射能力和反射能力的综合指标。由于薄膜电极表面绒面结构对红外光谱区域的影响不大,因此以薄膜在 550 nm 光谱处的平均透过率和雾度为评估标准,其中雾度为

$$H_{aze} = \frac{T_T - L_T}{T_T} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 T_T 为全透过率, L_T 为直线透过率。表面绒度为薄膜表面绒度的综合衡量指标,表示为

$$C_1 = T_T + H_{aze}, \quad (2)$$

式中 C_1 为表面绒度。 C_1 值越大表明薄膜绒面效果越好。分别对样品 WH-1、WH-2 和 WH-3 进行了表面绒度测试和分析,结果见表 1,可以观察到:1)经活性氢化处理 8 min 后,三种样品 WH-1、WH-2 和 WH-3 的雾度值相比于刻蚀前样品的均有显著增大;2)不同溅射功率下制备的 ZnO:W 薄膜经活性氢刻蚀后的绒度 C_1 值随着溅射功率的增大而逐渐增大。溅射功率为 100 W 和 200 W 时,制备的 WH-1 和 WH-2 样品在 550 nm 处的绒度 C_1 值分别为 90.20 和 92.82,当进一步增大溅射功率到 300 W 时,制备的 WH-3 样品在 550 nm 处的绒度 C_1 值达到最大,为 93.56。

ZnO:W 薄膜表面绒度 C_1 值与表面结构密切相关,从图 2 可以发现,薄膜经过 8 min 的氢化处理以后,样品 WH-1、WH-2 和 WH-3 表面均被刻蚀成具有绒面效果的纳米柱状结构,表明这种纳米柱状晶绒面结构(类仿生结构)可以有效减少光反射效果,从而使得样品 WH-1、WH-2 和 WH-3 在可见光区域的透过率均得到一定程度的提高。这种表面纳米柱状晶绒面结构更重要的作用是增加了对入射光的散射和折射,光线将被散射并穿越至吸收层的不同地方,增大了入射光在薄膜中穿透的光程,形成陷光效应,其陷光效应示意图如图 4 所示。这种陷光效应增大了薄膜的绒度 C_1 值,当溅射功率增大到 300 W

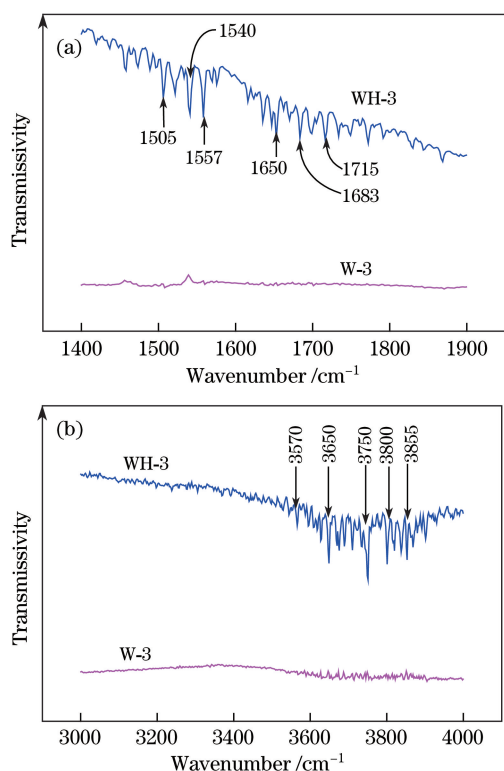


图 3 不同波数范围内 W-3 和 WH-3 样品的傅里叶变换红外光谱。(a) 1400~1900 cm⁻¹; (b) 3200~4000 cm⁻¹
Fig. 3 Fourier transformed infrared spectra for samples of W-3 and WH-3 under different wavenumber ranges.

(a) 1400~1900 cm⁻¹; (b) 3200~4000 cm⁻¹

表 1 不同样品在 550 nm 波长处的绒度特性

Table 1 Surface-textured characteristics for different samples at wavelength of 550 nm

Sample No.	Sputtering power /W	Sputtering time /min+ hydrogenation time /min	$L_T / \%$	$T_T / \%$	$H_{aze} / \%$	C_1
W-1	100	55+0	76.98	81.35	5.37	86.72
W-2	200	55+0	76.80	80.32	4.38	84.70
W-3	300	55+0	75.47	79.03	4.50	83.53
WH-1	100	55+8	75.33	82.03	8.17	90.20
WH-2	200	55+8	74.09	82.56	10.26	92.82
WH-3	300	55+8	72.93	82.24	11.32	93.56

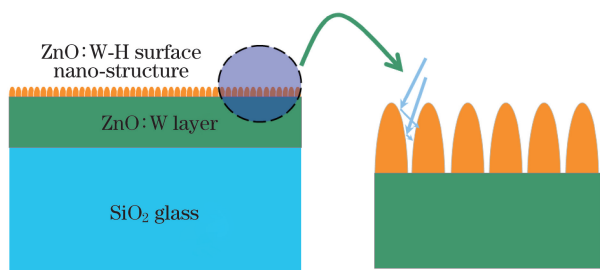


图 4 陷光示意图

Fig. 4 Schematic of light trapping

时,样品 WH-3 具有最大的绒度,这主要是因为溅射原子的轰击能量增大,有效增强了对薄膜表面的刻蚀效果。

3.3 表面氢化处理 ZnO:W 薄膜的导电性能

进一步检测了氢化处理后样品 WH-1, WH-2 和 WH-3 的导电性能,结果见表 2,可以观察到,在相同体积分数的氢气刻蚀条件下,当溅射功率从 100 W 增大到 200 W 时,WH-2 薄膜的导电性能得到优化,电阻率均值从 WH-1 薄膜的 $7.97 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小至 $3.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这主要是因为:1) 相比于 WH-1,样品 WH-2 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱在 (002) 和 (101) 特征衍射峰的强度显著增大,如图 5 所示,载流子迁移率从 WH-1 的 $5.52 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 增大到 WH-2 的 $9.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$,如表 2 所示,证明了其结晶性能的提高有利于载流子迁移率的提升;2) 溅射功率的加大有利于提高 W^{6+} 的掺杂效率, W^{6+} 的掺杂可以提供四个载流子,从而使得载流子浓度从 $1.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $1.74 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。图 6 所示为样品 WH-2 样品表面 W-4f 的 X 射线光电子能谱 (XPS),可以看出,表面氢化处理以后,薄膜表面 W-4f 的两个 XPS 峰结合能分别为 35.17 eV 和 37.30 eV,对应于 $\text{W-4f}_{7/2}$ 和 $\text{W-4f}_{5/2}$,表明薄膜氢化处理以后 W 元素仍然以 W^{6+} 态存在^[25]。两者综合作用,共同减小了 WH-2 样品的电阻率。

表 2 WH-1、WH-2、WH-3 的载流子浓度、载流子迁移率和相应的电阻率

Table 2 Carrier concentration, carrier mobility and corresponding resistivity of WH-1, WH-2 and WH-3

Sample	Carrier concentration / cm^{-3}	Hall mobility / $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$	Electrical resistivity / $(\Omega \cdot \text{cm})$
WH-1	1.42×10^{21}	5.52	7.97×10^{-4}
WH-2	1.74×10^{21}	9.12	3.93×10^{-4}
WH-3	7.04×10^{20}	4.55	1.95×10^{-3}

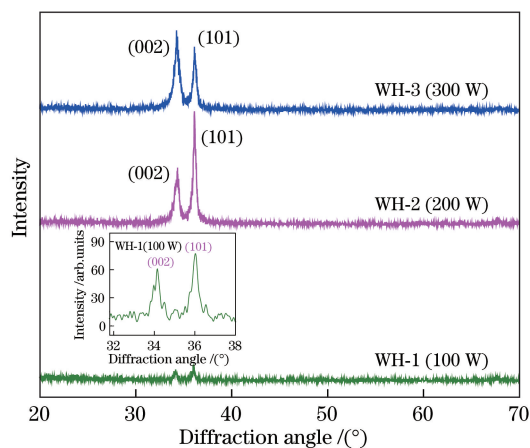


图 5 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns for different samples

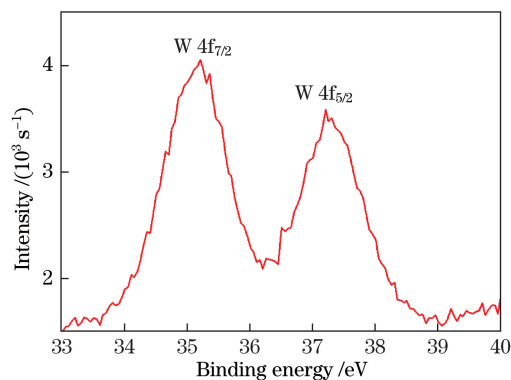


图 6 样品 WH-2 表面 XPS 图谱

Fig. 6 Surface XPS pattern for sample of WH-2

但当溅射功率进一步增大至 300 W 时,WH-3 样品的电阻率急剧增大至 $1.95 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,其 XRD 图谱在(002)和(101)特征衍射峰的半高全宽增大,表明薄膜结晶性能的下降(如图 5 所示),并易于形成更多的晶格缺陷。样品 WH-1,WH-2 和 WH-3 在 325 nm 的氙灯激发作用下产生的光致发光光谱如图 7 所示。相比于 WH-1 和 WH-2,样品 WH-3 的发光光谱强度显著增大,表明薄膜内部的晶格缺陷浓度随着溅射功率的增大而显著增大,而 WH-3 样品的载流子迁移率从 WH-2 样品的 $9.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 迅速减小到 $4.55 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$,见表 2。说明晶格缺陷浓度的提高阻碍了载流子的迁移,导致载流子迁移率的大大减小。具有一定离子性质的 ZnO 靶材容易产生高能氧负离子,在薄膜内产生晶格缺陷 O_i ,如图 8 所示,样品 WH-3 光致发光光谱特征峰拟合曲线中 2.98 eV 发射强度对应于 O_i 的缺陷浓度^[21],这种浅受主能级缺陷会引起载流子补偿效应,导致载流子浓度的减小,WH-3 样品载流子浓度从样品 WH-2 的 $1.74 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 减

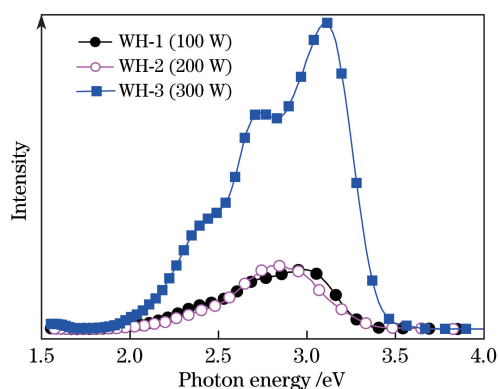


图 7 325 nm 氙灯激发下的各样品光致发光光谱
Fig. 7 Photoluminescence spectra for all samples under 325 nm xenon lamp excitation

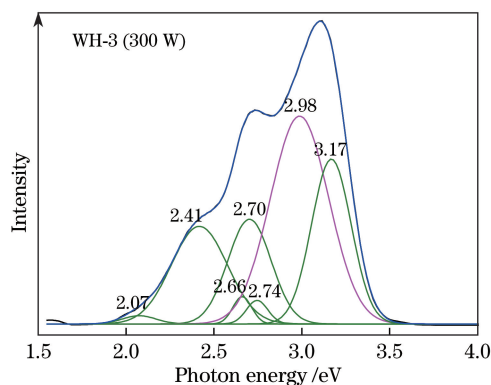


图 8 样品 WH-3 光致发光光谱特征峰拟合曲线
Fig. 8 Fitting curve of characteristic peaks in photoluminescence spectrum for sample of WH-3

小到 $7.04 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,两者共同大大减小了 WH-3 样品的导电率。在综合性能上,WH-2 样品具备绒面特性和导电性能兼优的综合性能,达到硅基太阳能电池或铜钢镓硒薄膜太阳能电池的薄膜电极的应用要求。

4 结 论

利用射频磁控溅射法,在不同溅射功率下沉积 ZnO:W 薄膜层 55 min,保持溅射参数不变,经体积分数为 5% 的氢气氢化处理沉积 8 min,得到表面具有纳米柱状晶绒面结构的 ZnO:W 薄膜,并测试了相应的性能参数。结果表明:表面氢化处理使得薄膜表面形成的羟基基团具有相对疏松的结构,在溅射粒子的轰击作用下易于形成绒面结构,并随着溅射功率的加大,溅射原子的轰击能量提高,有利于加大薄膜表面的刻蚀效果;2)表面氢刻蚀绒面结构对可见光谱的减反射效应和增散射效应的共同作用(即陷光效应)提高了对太阳光的捕获效率;3)在 200 W 的溅射功率下,这种二步法可以获得表面绒面特性和导电性能兼优的综合性能,其中表面绒度综合指标 C_1 值达 92.88,电阻率均值为 $3.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,有望进一步提高以 ZnO 透明导电为电极的太阳能电池的转换效率。

参 考 文 献

- [1] Wegener M, Eckert D, Roosen A. Manufacture of sub- μm thin, particulate-based ITO layers by roller coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(8): 2321-2332.
- [2] Cho S J, An T, Kim J Y, *et al.* Superhydrophobic nanostructured silicon surfaces with controllable broadband reflectance[J]. Chemical Communications, 2011, 47(21): 6108-6110.
- [3] Cui H W, Zhang F C, Shao T T. First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(7): 0716002.
崔红卫, 张富春, 邵婷婷. Sn 掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2016, 36(7): 0716002.
- [4] Xu H, Lu N, Shi G, *et al.* Biomimetic antireflective hierarchical arrays[J]. Langmuir, 2011, 27(8): 4963-4967.
- [5] Xiu Y, Zhang S, Yelundur V, *et al.* Superhydrophobic and low light reflectivity silicon surfaces fabricated by hierarchical etching[J]. Langmuir, 2008, 24(18): 10421-10426.

- [6] Barshilia H C, John S, Mahajan V. Nanometric multi-scale rough, transparent and anti-reflective ZnO superhydrophobic coatings on high temperature solar absorber surfaces[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 107: 219-224.
- [7] Yang C H, Ma Z Q, Yuan J H. Influence of substrate temperature on properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by DC magnetron sputtering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(5): 0531001.
杨昌虎, 马忠权, 袁剑辉. 基底温度对直流磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜性能的影响[J]. *光学学报*, 2011, 31(5): 0531001.
- [8] Müller J, Rech B, Springer J, *et al.* TCO and light trapping in silicon thin film solar cells[J]. *Solar Energy*, 2004, 77(6): 917-930.
- [9] Zhao L, Zuo Y H, Zhou C L, *et al.* A highly efficient light-trapping structure for thin-film silicon solar cells[J]. *Solar Energy*, 2010, 84(1): 110-115.
- [10] Fernandez S, Naranjo F B. Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(2): 157-163.
- [11] Gombert A, Glaubitt W, Rose K, *et al.* Antireflective transparent covers for solar devices[J]. *Solar Energy*, 2000, 68(4): 357-360.
- [12] Huang Y F, Chattopadhyay S, Jen Y J, *et al.* Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(12): 770-774.
- [13] Kobayashi H, Moronuki N, Kaneko A. Self-assembly of fine particles applied to the production of antireflective surfaces[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2008, 9(1): 25-29.
- [14] Min W L, Jiang B, Jiang P. Bioinspired self-cleaning antireflection coatings[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(20): 3914-3918.
- [15] Nakanishi T, Hiraoka T, Fujimoto A, *et al.* Large area fabrication of moth-eye antireflection structures using self-assembled nanoparticles in combination with nanoimprinting[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(7R): 075001.
- [16] Tadanaga K, Yamaguchi N, Uraoka Y, *et al.* Anti-reflective properties of nano-structured alumina thin films on poly (methyl methacrylate) substrates by the sol-gel process with hot water treatment[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(14): 4526-4529.
- [17] Chao Y C, Chen C Y, Lin C A, *et al.* Antireflection effect of ZnO nanorod arrays[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37): 8134-8138.
- [18] Liu Y, Das A, Xu S, *et al.* Hybridizing ZnO nanowires with micropylamid silicon wafers as superhydrophobic high-efficiency solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(1): 47-51.
- [19] Han S Y, Paul B K, Chang C. Nanostructured ZnO as biomimetic anti-reflective coatings on textured silicon using a continuous solution process[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(43): 22906-22912.
- [20] Stratakis E, Ranella A, Fotakis C. Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications[J]. *Biomicrofluidics*, 2011, 5(1): 013411.
- [21] Li B, Huang L, Ren N, *et al.* Superhydrophobic and anti-reflective ZnO nanorod-coated FTO transparent conductive thin films prepared by a three-step method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674: 368-375.
- [22] Yin S, Men X, Sun H, *et al.* Enhanced photocurrent generation of bio-inspired graphene/ZnO composite films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 12016-12022.
- [23] Griffin G L, Yates J J. Coadsorption studies of CO and H₂ on ZnO[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 77(7): 3751-3758.
- [24] Scarano D, Bertarione S, Spoto G, *et al.* FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 400(1): 50-55.
- [25] Chatchai P, Murakami Y, Kishioka S, *et al.* Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(3): 1147-1152.