

**Семенов А.А.<sup>1</sup>, Гридчин В.О.<sup>1</sup>, Сошников И.П.<sup>2</sup>,  
Белявский П.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ»

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

## **Формирование наноструктур ZnO методом магнетронного напыления**

*Получены наноструктуры ZnO методом магнетронного напыления. Исследовано влияние температуры подложки и процентное содержание кислорода в рабочем газе на морфологию наноструктур.*

**Ключевые слова:** Магнетронное напыление, морфология наноструктур.

### **Введение**

Оксид цинка является полупроводниковым материалом, который привлекает внимание исследователей в связи с существованием у него множества уникальных свойств. ZnO прозрачен для видимого диапазона, имеет высокую механическую прочность, высокую теплопроводность и низкое удельное сопротивление. Он обладает широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), что можно использовать в коротковолновых оптоэлектронных устройствах. Высокая энергия связи экситонов (60 мэВ) позволяет добиться интенсивного излучения в области ультрафиолетового спектра. Наконец, оксид цинка является нетоксичным, биосовместимым материалом вследствие чего его можно использовать в медицине [1]. Возросший в последнее время интерес к наноструктурам ZnO объясняется высоким коэффициентом оптического пропускания до 95% [2], низкой стоимостью, доступностью, отсутствием токсичности. Данные характеристики играют важную роль в солнечных преобразователях энергии. На поверхности фотоэлектрических преобразователей значительная часть света отражается и, следовательно, уменьшается КПД преобразования. Для подавления данного эффекта и уменьшения отражающей способности обычно применяют антиотражающие покрытия [3]. Одно из решений данной проблемы – это использование покрытий наноструктурированных массивов с выступами и углублениями, соизмеримыми с длинами волн видимого света, приводящих к так называемому эффекту глаза ночной бабочки (moth eye effect), для которого характерно снижение оптического отражения во всем видимом диапазоне и в большом интервале углов падающего излучения [4]. В настоящее время данная проблема остается актуальной, так как всевозможные её решения позволят увеличить КПД преобразования солнечной энергии и определить наиболее эффективные, легко воспроизводимые и дешёвые методы синтеза.

В данной работе была исследована технология реактивного магнетронного напыления с каталитическим и безкаталитическим механизмами роста нановискеров оксида цинка. Она является относительно простой, дешёвой и позволяет получать наноструктурированные покрытия высокого оптического качества [5].

### Технология формирования

В качестве подложек использовались монокристаллические пластины кремния Si с ориентацией (111). Слой катализатора Au толщиной до 3 нм был осажден методом вакуумного термического испарения. Осаждение слоев ZnO производилось на установке ВУП-7 с распылительной магнетронной системой в ВЧ разряде плазмообразующей смеси газов Ar:O<sub>2</sub>.

Осаждение ZnO без катализатора производилось при следующих технологических условиях: рабочий газ – смесь Ar:O<sub>2</sub> 50/50 %, расстояние мишень подложка – 50 мм, температура подложки – 500 °С, давление рабочего газа 1.8 Па, время напыления – 30 мин.

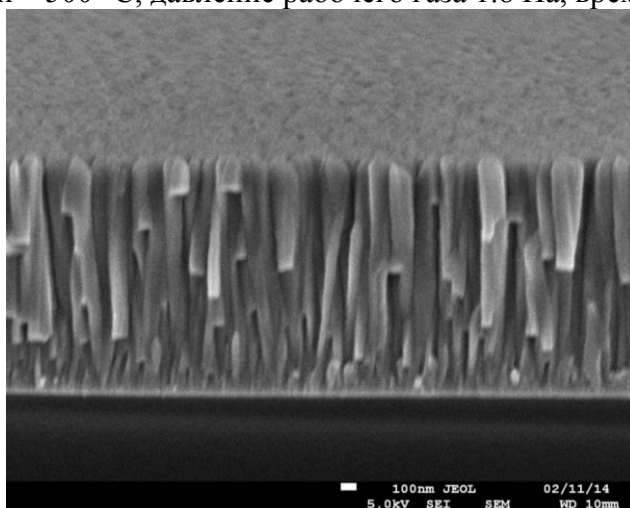


Рис. 1. Морфология наноструктур ZnO без использования катализатора

На рисунке 1 приведено изображение с электронного растрового микроскопа сформированных наноструктур на кремниевой подложке. Пленка состоит из плотно упакованных нанокристаллитов, большинство которых имеют одинаковые размеры (диаметр  $\approx$  100 нм, высота  $\approx$  1000 нм). Высокая плотность упаковки приводит к срастанию кристаллов из-за чего поверхность плёнки практически гладкая и однородная.

Несколько иные результаты были получены при осаждении ZnO с предварительно нанесенным слоем катализатора Au. Технологические условия эксперимента: толщина слоя катализатора – до 3 нм, рабочий газ – Ar:O<sub>2</sub> 99/1 %, температура подложки – 500 °С, давление рабочего газа – 1.5 Па, время напыления 10 мин. После формирования образца производился отжиг в атмосфере кислорода при рабочей температуре.

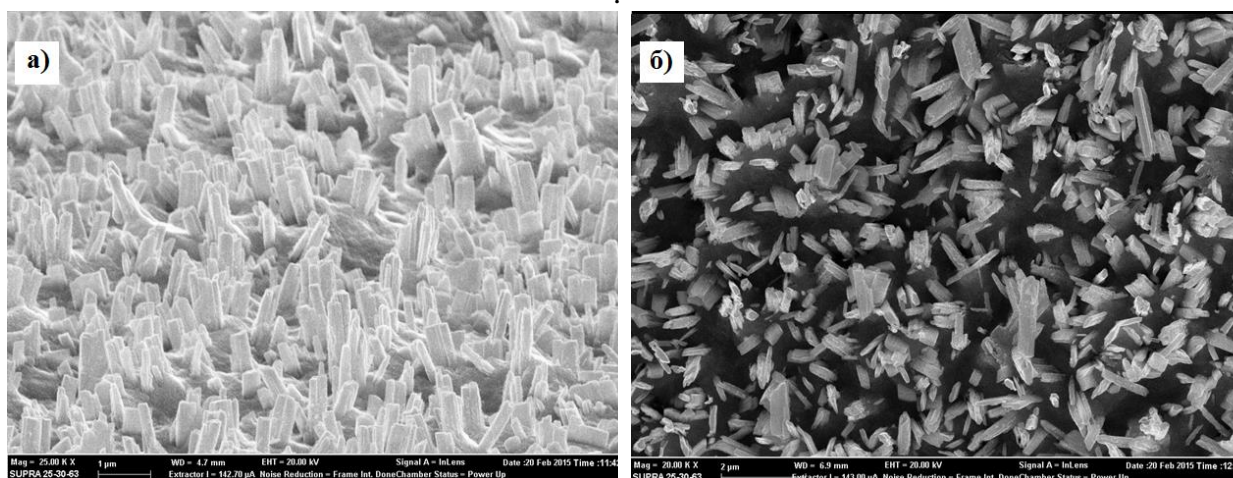


Рис. 2. Морфологии наноструктур ZnO с использованием катализатора Au.

На рисунке 2 изображения наноструктур ZnO, полученные методом растровой электронной микроскопии в различных проекциях. С нанесенным слоем катализатора плотность упаковки кристаллов значительно меньше, чем в предыдущем случае. Массивы кристаллов формируются в определенных областях поверхности. Это объясняется механизмом каталитического роста, в результате которого слой Au распадается самоорганизованные наноклапты при температуре синтеза [6]. Морфология также сильно отличается от безкаталитического осаждения. Кристаллы имеют хаотичное направление, практически одинаковую высоту  $\approx 400$  нм и диаметр  $\approx 200$  нм.

#### **Заключение**

В работе было продемонстрировано формирование нановискерных структур оксида цинка при различных механизмах роста. Использование каталитического механизма позволило получить наноструктуры с малой плотностью упаковки, тогда как осаждение без катализатора формирует достаточно плотные структуры. Были исследовано влияние технологических режимов на возможность формирования наноструктурированных пленок. Кристаллы, синтезированные при температурах порядка 500 °С имели выраженную блочную структуру. В условиях каталитического механизма формирования были получены пленки с нановискерами. При температурах роста ниже 300 °С и от 350 °С до 450 °С формировались текстурированный поликристаллический и аморфный слои ZnO, соответственно.

#### **Библиографический список**

1. Бураков В.С. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления [Текст] / В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. - № 2 – С. 89.
2. Зарецкая Е.П. Структурные свойства пленок ZnO:Al, полученных золь-гель методом [Текст] / Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, А.В. Семченко, В.В. Сидский, Р.Л. Юшканес // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. - № 10. – С. 1297.
3. Копач В.Р. Антиотражающие покрытия из электроосажденных массивов оксида цинка для солнечных элементов [Текст] / В.Р. Копач, Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач // Спец. Выпуск – 2013. – Т. 2. - № 8 (114). – С. 178.
4. Клочко Н.П. Антиотражающие наноструктурированные массивы оксида цинка, изготовленные методом импульсного электроосаждения [Текст] / Н.П. Клочко, Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, В.Р. Копач, В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. - № 2. – С. 219.
5. Малютина-Бронская В.В. Электрические свойства пленок оксида цинка легированных редкоземельными элементами [Текст] / В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова // Доклады БГУИР. – 2011. - № 6 (60). – С. 39.
6. Баженов А.В. Выращивание нанокристаллов ZnO импульсным лазерным напылением на сапфире и кремнии и их инфракрасные спектры [Текст] / А.В. Баженов, Т.Н. Фурсова, М.Ю. Максимук, Е.М. Кайдашев, В.Е. Кайдашев, О.В. Мисочко // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. - № 11. – С. 1576.