

А.І. Євтушенко¹, О.І. Биков¹, Л.О. Ключков¹, О.С. Литвин², В.М. Ткач³,
О.М. Куцай³, С.П. Старик³, В.А. Батурич⁴, О.Ю. Карпенко⁴, М.Г. Душейко⁵,
Г.В. Лашкаръов¹

Вплив тиску кисню на властивості тонких плівок ZnO:Al, вирощених методом пошарового росту при магнетронному розпиленні

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3,
03680, Київ, Україна, e-mail: a.ievtyushenko@yahoo.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкаръова НАН України, пр. Науки, 45, 03028, Київ, Україна

³Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, Україна

⁴Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58,40030, Суми, Україна

⁵Національний технічний університет України «КПІ», пр. Перемоги, 37, Київ, 03056 Україна

Вивчено впливу тиску кисню в камері осадження на структуру, морфологію, оптичні та електричні властивості легованих алюмінієм плівок ZnO, осаджених методом пошарового росту в магнетронному розпиленні на скляних підкладках. Проаналізовано вплив застосування традиційного одноетапного підходу та запропонованого нами методу пошарового росту в магнетронному розпиленні на властивості плівок ZnO, легованих алюмінієм. Встановлено, що зі зменшенням тиску кисню в камері осадження покращується структура, збільшується пропускання в видимій області спектру випромінювання та зменшується питомий опір плівок ZnO:Al. Показано, що застосування методу пошарового росту в магнетронному розпиленні дозволяє виростити прозорі провідні плівки ZnO:Al з вищими робочими параметрами, порівняно з плівками, сконденсованими традиційним підходом в магнетронному розпиленні. Методом пошарового росту вирощено плівки ZnO:Al з електричним опором $6,1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та пропусканням у видимій області спектру випромінювання на рівні 95 %, що є перспективним для використання їх в приладах фотovoltaїки.

Ключові слова: ZnO плівки, легування алюмінієм, магнетронне осадження, оптичне пропускання, електричний опір

Стаття постуила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

В контексті бурхливого входження в побут людей приладів напівпровідникової електроніки та оптоелектроніки актуальною задачею сучасного матеріалознавства є оптимізація технологій синтезу нових матеріалів для вдосконалення значень параметрів вже існуючих приладів чи пристроїв та для заміни матеріалів, для яких вкрай критичним є розповсюдженість в природі вихідних компонентів для їх синтезу [1].

Для виробництва таких приладів чи пристроїв електроніки як рідкокристалічні екрани, світлодіоди, тонкошарові фотоперетворювачі та фотоприймачі в якості прозорих провідних плівок (ППП) широко застосовується ІТО - твердий розчин оксиду індію

(In_2O_3) та оксиду олова (SnO_2) [2-4]. Однак низька розповсюдженість в природі індію є суттєвою перепоною для подальшого використання ППП на основі ІТО [5, 6]. Альтернативою до використання останнього є застосування ППП оксиду цинку, легованих домішками Al, Ga, In, B, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Ag та F [7]. Серед наведених домішок найбільш економічно привабливим є використання алюмінієм для легування оксиду цинку завдяки широкому розповсюдженню у природі [8].

Серед таких технологій осадження плівок ZnO як піроліз [9], магнетронне розпилення [10], молекулярно-променева епітаксія [11], імпульсне лазерне осадження [12], хімічне осадження з парової фази [13] варто виділити метод магнетронного розпилення (MP), який вирізняється наступними перевагами: (i) можливістю осадження плівок на

холодну підкладку, (ii) високою адгезією плівки до підкладки, (iii) однорідністю плівок по товщині при їх вирощуванні на великогабаритних підкладках [14]. Раніше досліджувався вплив на властивості легованих алюмінієм плівок ZnO: (i) технологічних параметрів магнетронного осадження (температура підкладки [15], тиски кисню [16] та аргону [17], потужність магнетрону [18], (ii) технологічних прийомів осадження (подвійне легування [19], вибір катодної системи [20], створення багатшарових плівок [21, 22], підготовки поверхні [23] тощо) та (iii) термічного відпалу щойно вирощених плівок [24, 25]. Для покращення властивостей плівок ZnO, осаджених на різні типи підкладок, нами був запропонований в високочастотному (ВЧ) МР метод пошарового (постадійного) росту [26, 27].

Метою даної роботи є дослідження впливу тиску кисню в камері осадження при застосуванні методу пошарового росту на структуру, морфологію, оптичні та електричні властивості плівок ZnO:Al та проведення порівняльного аналізу між параметрами останніх та властивостями плівок ZnO:Al, осаджених традиційним (Тр) безперервним методом в ВЧ МР.

I. Експеримент

1.1. Виготовлення зразків

Леговані алюмінієм плівки ZnO були вирощені на скляних підкладках методом ВЧ МР. В якості мішені було використано композиційну цинкову мішень (чистотою 99,99 %) з вставками з алюмінію (чистотою 99,99 %). Площа останніх становила 1,4 % від робочої площі мішені. Пошаровий ріст плівок ZnO:Al запропонованим нами методом [26, 27] проводили в 3 етапи, кожний з яких складався зі стадії осадження плівки протягом 2 хвилин та зі стадії технологічної зупинки росту протягом 2 хвилин. Для виявлення впливу методу пошарового росту на властивості легованих алюмінієм плівок ZnO були напилені плівки легованого оксиду традиційним одноетапним безперервним методом в ВЧ МР протягом 6 хвилин. Виростили серію легованих плівок ZnO:Al змінюючи тиск кисню в камері осадження з 0,03 Па до 0,3 Па. Підтримували постійними для всіх експериментів такі наступні технологічні параметри осадження як температуру підкладки (400 °C), потужність ВЧ розряду (200 Вт), тиск робочого газу аргону (1 Па) та відстань мішень-підкладка (7 см). Таким чином, виростили плівки ZnO:Al в залежності від зміни тиску кисню, використовуючи традиційний безперервний спосіб вирощування в МР та метод пошарового росту.

1.2. Методи досліджень

Кристалічна структура легованих алюмінієм плівок ZnO досліджувалась методом рентгенівської дифрактометрії за допомогою комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-4 (Cu-K α випромінювання з довжиною хвилі 0,1542 нм). Спектри оптичного пропускання знімалися на комп'ютеризованому спектрофотометрі Specord M 400 (Германія) в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 200 - 900$ нм.

Морфологію поверхні плівок досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) Nanoscope III (DigitalCo. Instruments, USA) в режимі сканування поверхні *TappingMode* ("періодичного контакту"). Стандартне програмне забезпечення було використане для розрахунку розмірів зерен (D) та поверхневої шорсткості (R_q) при обробці сканів АСМ з розмірами 1 мкм на 1 мкм. Зазначимо, що під розміром зерна (D) мається на увазі середній діаметр зерна на перетині із базовою лінією поверхні, а під шорсткістю розуміється середньоквадратична шорсткість плівки (R_q), що визначалася як відхилення висоти точок поверхні плівки від базової лінії поверхні [28]. Для розрахунку питомого опору плівок використали чотириох-зондовий метод дослідження питомого опору на приладі ІУС-3. Вміст алюмінію в плівках ZnO:Al був встановлений на мікроскопі ZEISS EVO 50 XVP SEM методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з застосування пристрою INCA 450 (OXFORD Instruments).

II. Результати та обговорення

На рис. 1 представлено нормалізовані рентгенограми легованих алюмінієм плівок ZnO, осаджених на скляні підкладки методом пошарового росту (МПР) в залежності від тиску кисню в робочій камері. На рис. 1 для порівняння наведена рентгенограма плівки ZnO:Al, вирощеної на скляній підкладці традиційним (Тр) безперервним методом ВЧ МР при тиску кисню 0,03 Па. Всі леговані алюмінієм плівки ZnO є полікристалічними, однофазними і кристалізуються в гексагональній структурі вюрцититу з переважною орієнтацією кристалітів в напрямку вісі c (орієнтації першого (002) і другого порядку відбиття (004)), перпендикулярної до площини підкладки [29].

З рис. 1 видно, що відсутність другого порядку відбиття піку (002) та його найбільша

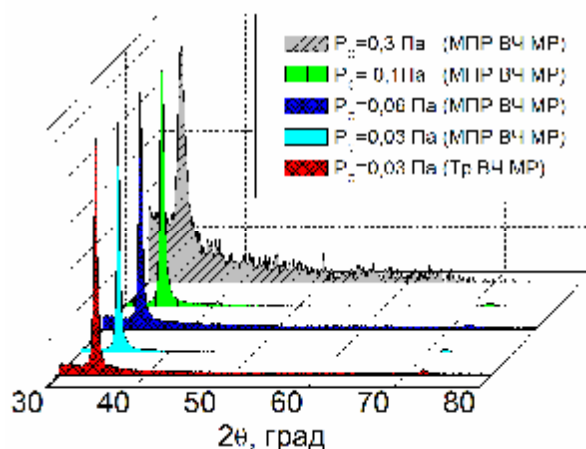


Рис. 1. Нормалізовані рентгенограми легованих алюмінієм плівок ZnO в залежності від тиску кисню в камері осадження, вирощених МПР та традиційним безперервним методом в ВЧ МР (Тр) на скляних підкладках.

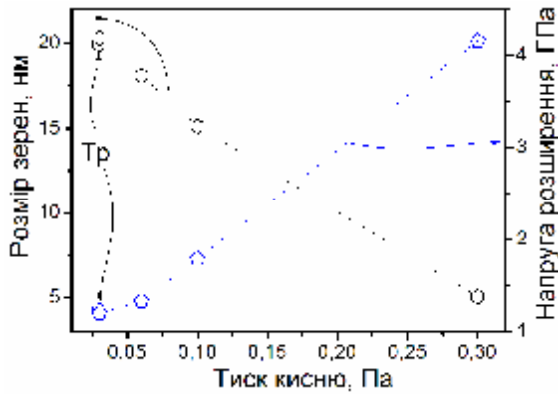


Рис. 2. Залежність розмірів зерен та напруг розширення легованих алюмінієм плівок ZnO, вирощених МПР при ВЧ МР, від тиску кисню в камері осадження. На рисунку: Тр – розраховані значення для плівки ZnO:Al, вирощеної традиційним безперервним методом в ВЧ МР при тиску кисню 0,03 Па.

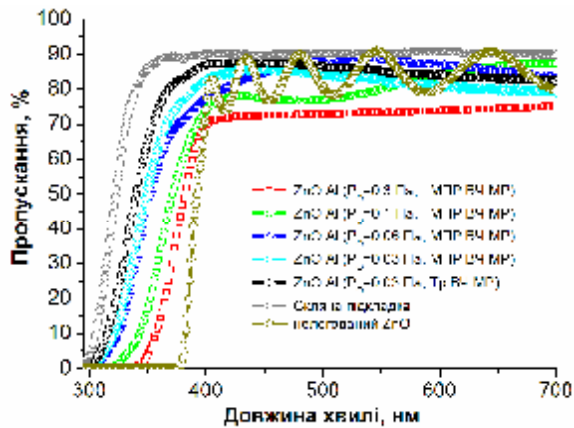


Рис. 3. Оптичне пропускання плівок ZnO:Al, осаджених на скляні підкладки МПР чи традиційним (Тр) підходом в ВЧ МР, в залежності від тиску кисню (в Паскалях) в камері осадження. Для порівняння приведені спектри скляної підкладки та нелегованої плівки ZnO.

напівширина серед інших піків (002) дозволяє стверджувати, що вирощена при тиску кисню 0,3 Па плівка ZnO:Al має найгіршу кристалічну структуру. Для більш детального аналізу структури плівок було проведено Гаус-апроксимацію рентгенограм за допомогою математичного пакету обробки та графічного відображення даних Origin 7.0, з якої знайдено точне положення та значення напівширин на половині висоти піків (002). Для розрахунку лінійних розмірів зерен була використана формула Дебая-Шерера [26]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{b \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – розширення дифракційного піку в радіанах, θ – кут відбивання рентгенівських

променів (кут Брегга).

Значення міжплощинних напруг в легованих плівках σ були визначені за формулою [30]:

$$s = -233 \cdot 10^9 \frac{c - c_0}{c_0} \quad (2)$$

s – період ґратки плівки ZnO, c_0 ($c_0 = 0,5206$ нм) – період ґратки ненапруженого порошку ZnO [29].

Результати розрахунків розмірів зерен та напруг плівок ZnO:Al, вирощених в залежності від тиску кисню в камері осадження, представлені на рис.2.

Зі зменшенням тиску кисню в камері осадження від 0,3 Па до 0,03 Па лінійний розмір зерен (блоків) збільшується з 6,5 нм до 20,2 нм, а напруги розширення відповідно зменшуються з 4,15 до 1,2 ГПа (рис. 2). Позитивний вплив зниження тиску кисню в камері осадження на кристалічну структуру плівок ZnO:Al (збільшення розмірів кристалітів, й, відповідно, зменшення концентрації дислокацій та точкових дефектів в плівках) зумовлений зменшенням ймовірності окислення алюмінію в процесі росту плівки й утворення домішки Al₂O₃. Зменшення ймовірності окислення алюмінію при зменшенні тиску кисню приводить до більш ефективного заміщення іонів Zn²⁺ на іони Al³⁺ в ґратці оксиду цинку, що також виражається і в зменшенні напруг розширення (рис. 2), на які має вплив підкладка та точкові дефекти та дислокації. Отже, кристалічна структура легованих плівок ZnO:Al зі зменшенням тиску кисню в камері осадження покращується, що зумовлено більш ефективним заміщенням іонів Zn²⁺ на іони Al³⁺, зменшенням концентрації власних дефектів та зниженням ймовірності утворення домішки Al₂O₃. Варто також відмітити, що плівка ZnO:Al, осаджена при 0,03 Па традиційним ВЧ МР, має гіршу структуру порівняно з плівкою, вирощеною МПР, оскільки її розмір зерен 17,7 нм є нижчим за 20,2 нм, а напруги деформації - більшими (1,23 ГПа), що підтверджує ефективність використання методу пошарового росту для вирощування більш структурно досконалих легованих плівок оксиду цинку [26, 27].

Вміст алюмінію в плівках ZnO:Al, визначений методом рентгенівської енерго-дисперсійної спектроскопії, становив 2,0 атомних % і не залежав від тиску кисню в камері осадження в межах похибки визначення алюмінію на рівні $\pm 0,2$ атомних %.

На рис. 3 наведено спектри пропускання легованих алюмінієм плівок ZnO в залежності від тиску кисню в камері осадження (P_0) та методів росту: пошарового росту (МПР) чи традиційного (Тр) ВЧ МР. Зі зменшенням тиску кисню в камері осадження край оптичного поглинання зсувається в бік коротших довжин хвиль (рис. 3). Цей зсув краю оптичного поглинання зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса (Б-М) [31], який викликаний збільшенням концентрації вільних носіїв струму та енергії Фермі в результаті легування оксиду донорною домішкою алюмінію плівок ZnO:Al та зміни тиску кисню в камері їх росту. За методикою,

наведеною в роботі [32], шляхом апроксимації спектральних характеристик коефіцієнту пропускання плівок ZnO:Al були розраховані значення їх товщин. Отримані значення товщин плівок легованого оксиду, які становили 150 ± 20 нм, були використані для розрахунку їх питомих опорів.

Для розрахунку значення зсуву Бурштейна-Мосса визначимо оптичну ширину забороненої зони (E_g) за формулою [15]:

$$ahv = A(hv - E_g)^n \quad (3)$$

де α – коефіцієнт поглинання, A – сталі значення, h – стала Планка, ν – частота фотона, n для прямозонного напівпровідника складає 0,5.

Згідно формули 3 шляхом перебудови залежності коефіцієнту пропускання (з рис. 3) в залежності $(ahv)^2$ від енергії фотону ($h\nu$) в околі власного поглинання і подальшої екстраполяції її лінійної ділянки на енергетичну вісь ($h\nu$) оцінимо значення оптичної ширини забороненої зони (E_g). На рис. 4 побудовані результати залежності $(ahv)^2$ від енергії фотону ($h\nu$) в околі власного поглинання плівок ZnO:Al в залежності від тиску кисню та методу осадження в ВЧ МР. Зі зменшенням тиску кисню в камері осадження з 0,3 Па до 0,03 Па оптична ширина забороненої зони плівок ZnO:Al ($E_g^{ZnO:Al}$), осаджених МПР, збільшується з 3,5 еВ до 3,9 еВ, відповідно. Для осадженої традиційним одноетапним методом в ВЧ МР плівки ZnO:Al при тиску кисню 0,03 Па оптична ширина забороненої зони складала 3,94 еВ.

Для нелегованої плівки оксиду цинку, спектр оптичного пропускання якої наведений на рис. 3, розраховане значення оптичної ширини забороненої зони E_g^{ZnO} складало 3,26 еВ, що співпадає зі значенням останнього для нелегованої плівки ZnO в роботі [33]. Тож, знаючи значення E_g^{ZnO} можна оцінити величину зсуву Б-М (ΔE_g^{BM}) для легованих алюмінієм плівок ZnO як:

$$\Delta E_g^{BM} = E_g^{ZnO:Al} - E_g^{ZnO} \quad (4)$$

Проведені розрахунки за формулою (4) дозволили встановити, що зі зменшенням тиску кисню в камері осадження з 0,3 до 0,03 Па значення зсуву Б-М ΔE_g^{BM} поступово збільшується з 0,24 до

0,64 еВ, відповідно. Збільшення значення ΔE_g^{BM} зі зменшенням тиску кисню в камері росту викликане збільшенням концентрації вільних носіїв струму [34] і енергії Фермі в плівках ZnO:Al в результаті більш ефективного входження алюмінію в цинкову підґратку ZnO в процесі росту плівки.

Для проведення порівняльного аналізу оптичних параметрів з параметрами структури побудуємо на рис. 5 залежність зсуву Б-М ΔE_g^{BM} та середнього значення коефіцієнту пропускання плівок ZnO:Al в

видимому діапазоні спектра випромінювання 400-700 нм, який був розрахований шляхом нормування спектрів пропускання зразків з рис. 3 на спектр пропускання скляної підкладки, від тиску кисню в камері осадження.

Зі зменшенням тиску кисню оптичне пропускання плівок ZnO:Al в видимому діапазоні спектра (400-700 нм) збільшується з 82 % до 95 % (рис. 5). Зазначимо, що на оптичне пропускання плівки в видимій області спектра випромінювання впливає її товщина та морфологія, розсіювання на вільних носіях струму та домішках [35]. Оскільки зсув Бурштейна-Мосса плівок ZnO:Al збільшується зі зменшенням тиску кисню (рис. 5), то відповідно збільшується концентрація носіїв струму та розсіювання на них. Тому в нашому випадку однакових товщин плівок ZnO:Al (150 ± 20 нм) та їх шорсткості (рис. 7) збільшення оптичного пропускання зі зменшенням тиску кисню в камері осадження зумовлене більш ефективним входженням

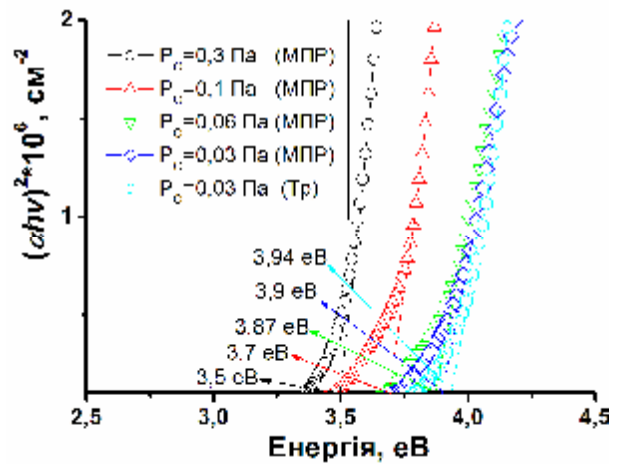


Рис. 4. Залежність $(ahv)^2$ від енергії фотону ($h\nu$) в околі власного поглинання від тиску кисню (в Па) та від методу росту плівки (МПР – метод пошарового росту та Тр – традиційний підхід в ВЧ МР).

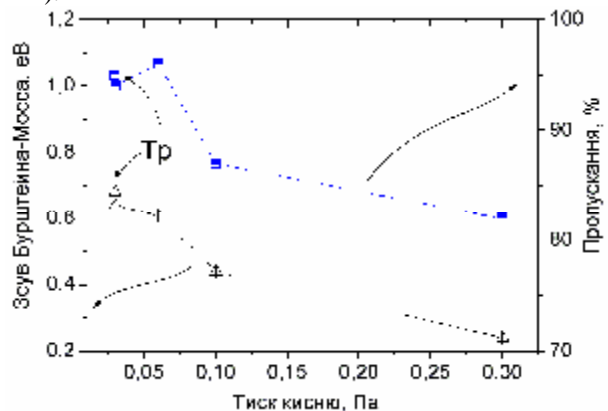


Рис. 5. Залежність зсуву Бурштейна-Мосса ΔE_g^{BM} та пропускання в видимому діапазоні спектра плівок ZnO:Al, осаджених МПР, від тиску кисню в камері осадження. Стрілки вказують на значення параметрів останніх для плівки ZnO:Al вирощеної традиційним (Тр) методом в ВЧ МР.

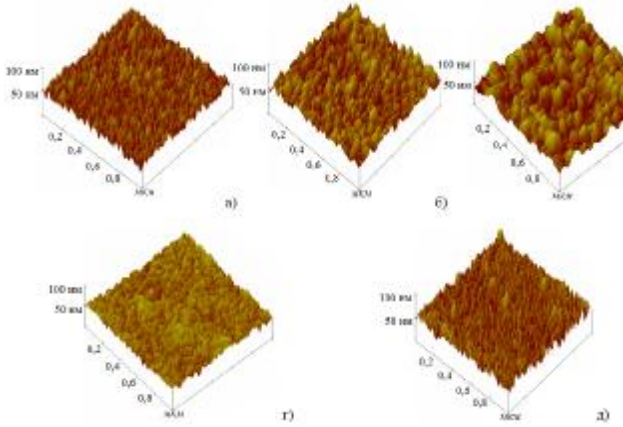


Рис. 6. Зображення морфології поверхні з АСМ для плівок ZnO:Al, осаджених при тиску кисню (метод осадження): а) 0,3 Па (МПР ВЧ МР), б) 0,1 Па (МПР ВЧ МР), в) 0,06 Па (МПР ВЧ МР), г) 0,03 Па (МПР ВЧ МР) та д) 0,03 Па (Тр ВЧ МР) на скляні підкладки.

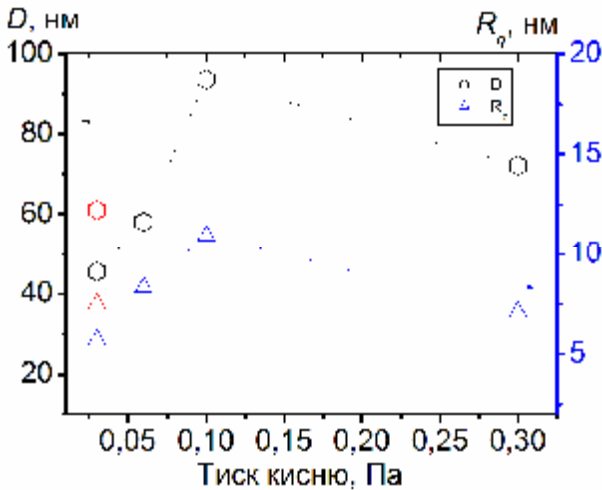


Рис. 7. Залежність розміру зерен (D) та поверхневої шорсткості (Rq) плівок ZnO:Al від тиску кисню в камері осадження. На рисунку: червоні гексагон та трикутник - значення розміру зерен та поверхневої шорсткості плівки ZnO:Al, осадженої при тиску кисню 0,03 Па традиційним одноетапним методом в ВЧ МР.

алюмінію в підґратку цинку ZnO, а, отже, й зменшенням вмісту домішки Al₂O₃. Ці дані узгоджуються з результатами дослідження впливу тиску кисню на параметри структури плівок ZnO:Al, а саме: зі зменшенням значення напруг та концентрації дефектів, яка обернено пропорційна розміру зерен (рис. 2), тобто з покращенням структури плівок їх оптичне пропускання в видимому діапазоні спектра випромінювання збільшується.

На рис. 6 представлені АСМ зображення морфології поверхонь плівок ZnO:Al в залежності від тиску кисню в камері росту та методу осадження. З рис. 6 видно, що всі плівки ZnO:Al є полікристалічними з розмірами зерен та шорсткістю, що залежать від параметрів осадження.

Результати розрахунків розмірів зерен та

поверхневої шорсткості плівок ZnO:Al в залежності від зміни тиску кисню в камері осадження та методу росту наведені на рис. 7. З рисунку видно, що значення поверхневої шорсткості (R_q) та розмірів зерен (D) залежать від тиску кисню та методу росту (традиційного чи пошарового в ВЧ МР). Зі збільшенням тиску кисню з 0,03 до 0,3 Па розміри зерен та поверхнева шорсткість плівок змінюють з 46 до 94 нм та з 6 до 11 нм, відповідно. Наведена залежність параметрів морфології D та R_q на рис. 7 є пропорційною швидкості росту плівок ZnO:Al (їх товщинам) від тиску кисню та методу осадження. Тож варто відмітити, що спостерігається ефект укрупнення розмірів зерен в плівках зі збільшенням їх товщини. Відомо, що зі збільшенням тиску кисню [36] чи аргону [37] в камері осадження швидкість росту плівок ZnO:Al зменшується. Тож залежність розмірів зерен та поверхневої шорсткості від тиску кисню в камері осадження (рис. 7) знаходить пояснення в зміні співвідношення в камері осадження кисню до аргону. Оптимальним для найбільшої швидкості росту плівок ZnO:Al є співвідношення кисню до аргону в камері осадження як 1 до 10. Плівка ZnO:Al, що вирощена традиційним одноетапним методом при ВЧ МР при тиску кисню в 0,03 Па (див. будь-ласка, рис. 6,д), має менш гладку поверхню ($R_q = 8$ нм) та однорідність розподілу розмірів зерен по поверхні ($D = 61$ нм) порівняно з плівкою ZnO:Al ($D = 46$ нм, $R_q = 6$ нм), яка була вирощена методом пошарового росту (рис. 6.г, 7). Таким чином, застосування методу пошарового росту при осадженні плівок ZnO:Al дозволяє покращити морфологію їх поверхні: зменшити шорсткість поверхні та отримати більш однорідний розподіл зерен.

На рис. 8 представлено залежність питомого опору плівок ZnO:Al від тиску кисню в камері осадження та методу їх росту.

Зі збільшенням тиску кисню з 0,03 Па до 0,1 Па

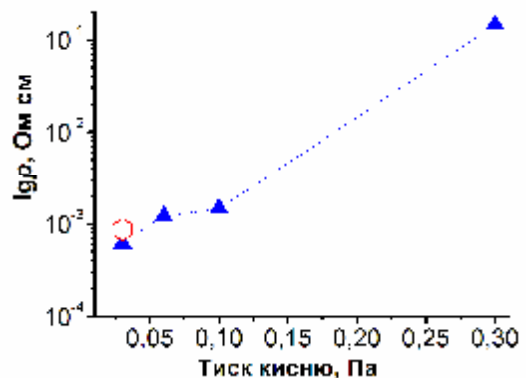


Рис. 8. Залежність питомого опору плівок ZnO:Al, осаджених методом пошарового росту на скляні підкладки, від тиску кисню в камері осадження. На рисунку: червоний гексагон - значення питомого опору плівки ZnO:Al, осадженої при тиску кисню 0,03 Па традиційним одноетапним методом в ВЧ МР.

питомий опір легованих плівок ZnO поступово збільшується з $6,1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см до $1,46 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, відповідно. Далі спостерігається збільшення останнього на два порядки величини з $1,46 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $1,45 \cdot 10^{-1}$ Ом·см відповідно при рості тиску в камері осадження з 0,1 Па до 0,3 Па. Оскільки високолеговані прозорі провідні матеріали поводять себе як метали, в яких концентрація носіїв не залежить від температури, а енергія легуючих домішок дорівнює нулю, то процеси розсіювання в останніх стають такими як і в металевих плівках [38]. Тож на питомий опір плівок ZnO:Al впливає поверхневе розсіювання, розсіювання на домішках і дефектах, та розсіювання на границях зерен [39]. Загалом варто відмітити, що, як правило, дуже важко розділи вплив поверхневого розсіювання та розсіювання на границях зерен в тонких полікристалічних плівках [38]. В нашому випадку, коли структурна досконалість плівок ZnO:Al зі зменшенням тиску кисню в камері осадження покращується: збільшується розмір зерен, що відповідає зменшенню питомого опору (збільшенню провідності) за рахунок зниження розсіювання на границях зерен (більші зерна - менше границь зерен), правомірно стверджувати, що при тисках кисню на рівні 0,03 - 0,1 Па визначальним впливом на значення питомого опору плівок ZnO:Al однакової товщини є розсіювання на границях зерен. При збільшенні тиску кисню в камері осадження до 0,3 Па з'являється домішка Al₂O₃ і розсіювання на останній стає домінуючим.

Питомий опір плівки ZnO:Al, осадженої при тиску кисню 0,03 Па традиційним одноетапним підходом в ВЧ МР, склав $8,9 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, що є більшим на 30 % за питомий опір плівки оксиду, вирощеної при тих же умовах запропонованим нами методом пошарового росту в ВЧ МР. Отже, застосування методу пошарового росту в ВЧ МР дозволяє виростити більш структурно досконалі тонкі плівки ZnO:Al зі значно меншим питомим опором, порівняно з плівками, вирощеними традиційним одноетапним підходом в ВЧ МР, що робить застосування запропонованого нами методу перспективним для практичного використання при створенні приладів оптоелектроніки та фотovoltaїки на основі оксиду цинку.

Висновки

Методом рентгенівської дифрактометрії, аналізу спектрів пропускання та електричних вимірювань встановлено, що при вирощуванні тонких легованих

алюмінієм плівок ZnO зі зменшенням тиску кисню в камері осадження знижується ймовірність утворення домішки оксиду алюмінію та збільшується ефективність заміщення іонів Zn²⁺ на іони Al³⁺ в цинковій підґратці ZnO. Показано, що застосування запропонованого нами методу пошарового росту в магнетронному розпиленні дозволило виростити прозорі провідні плівки ZnO:Al вищої структурної досконалості, збільшити їх провідність, зменшити шорсткість поверхні та отримати більш однорідний розподіл зерен порівняно з плівками ZnO:Al, осадженими традиційним методом в магнетронному розпиленні. Виявлено, що при тисках кисню в робочій камері на рівні 0,03-0,1 Па питомий опір плівок ZnO:Al зумовлений розсіюванням на границях зерен, а при збільшенні тиску кисню до 0,3 Па домінуючим стає розсіювання на домішці Al₂O₃. Вирощені нами прозорі провідні плівки ZnO:Al з отриманими електричним опором $6,1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та пропусканням у видимій області на рівні 95 % є перспективним для практичного використання в приладах фотovoltaїки та оптоелектроніки.

Євтушенко А.І. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України;
Биков О.І. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник ПІМ ім. І.М. Францевича НАНУ,
Ключков Л.О. – науковий співробітник ПІМ ім. І.М. Францевича НАНУ;
Литвин О.С. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ;
Ткач В.М. – д.ф.-м.н., завідувач лабораторії наноструктурних і кристалофізичних досліджень, Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України
Куцай О.М. – к.т.н., старший науковий співробітник ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ;
Старик С.П. – к.т.н., старший науковий співробітник ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ;
Батурич В.А. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник, завідувач лабораторії Інституту прикладної фізики НАН України;
Карпенко А.Ю. – науковий співробітник Інституту прикладної фізики НАН України;
Душейко М.Г. – науковий співробітник Національного технічного університету України «КПІ»;
Лашкарьов Г.В. – професор, д.ф.-м.н., керівник відділу фізики та технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів, ПІМ ім. І.М. Францевича НАНУ.

- [1] G.V. Lashkarev, I.I. Shteplyuk, A.I. Ievtushenko, O.Y. Khyzhun, et.al, Low temperature physics 41(2), 129 (2015).
- [2] A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao, G. Ge, Solar Energy Materials & Solar Cells 120, 157 (2014).
- [3] Ch.-W. Lin, H.-I. Chen, T.-Y. Chen, Ch.-Ch. Huang, C.-S. Hsu, R.-Ch. Liu, W.-Ch. Liu, Sensors and Actuators B 160, 1481 (2011).
- [4] M.H. Ahn, E.S. Cho, S. J. Kwon, Vacuum 101, 221 (2014).

- [5] K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, S. Shirakata, K. Matsubara, H. Tampo, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki, *Thin Solid Films* 480–481, 199 (2005).
- [6] T. Minami, *Thin Solid Films* 516, 5822 (2008).
- [7] В.Д. Храновський, Л.І. Копилова, В.Й. Лазоренко, Г.В. Лашкар'юв, В. Карпина, *Фізика і хімія твердого тіла* 6(3), 406 (2005).
- [8] F. Maldonado, A. Stashans, *J. Physics and Chemistry of Solids* 71(5), 784 (2010).
- [9] E. Arca, K. Fleischer, I. Shvets, *Thin Solid Films* 555, 9 (2014).
- [10] O. Kluth, G. Schöpe, B. Rech, R. Menner, M. Oertel, K. Orgassa, H. W. Schock, *Thin Solid Films* 502(1–2), 311 (2006).
- [11] F.J. Liu, Z.F. Hu, J. Sun, Z.J. Li, H.Q. Huang, J.W. Zhao, X.Q. Zhang, Y.S. Wang, *Solid-State Electronics*, 68, 90 (2012).
- [12] S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, D. Cherns, *Surface and Coatings Technology* 177–178, 271 (2004).
- [13] J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M. E. Pemble, I.M. Povey, *Thin Solid Films* 518(4), 1129 (2009).
- [14] K. Ellmer, *J. Phys. D Appl. Phys.* 33(17), 359 (2000).
- [15] H.X. Chen, J.J. Ding, X.G. Zhao, S.Y. Ma, *Physica B* 405, 1339 (2010).
- [16] E.-J. Yun, J. W. Jung, B. Ch. Lee, *J. Alloys and Compounds* 496, 543 (2010).
- [17] Y. Igasaki, H. Kanma, *Applied Surface Science* 169–170, 508 (2001).
- [18] S. Rahmane, M.A. Djouadi, M.S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, N. HadjZoubir, *Thin Solid Films* 519, 5 (2010).
- [19] S.D. Kirby, R.B. van Dover, *Thin Solid Films* 517(6), 1958 (2009).
- [20] H. Zhua, E. Bunte, J. Hüpkes, S.M. Huang, *Thin Solid Films* 519, 2366 (2011).
- [21] H.K. Park, J.W. Kang, S.I. Na, D.Y. Kim, H.K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1994 (2009).
- [22] J. Nomoto, J. Oda, T. Miyata, T. Minami, *Thin Solid Films* 519, 1587 (2010).
- [23] Y. Imanishi, M. Taguchi, K. Onisawa, *Thin Solid Films* 518, 2945 (2010).
- [24] G. Fanga, D. Lia, B.-L. Yao, *Vacuum* 68, 363 (2003).
- [25] H.J. Cho, S. U. Lee, B. Hong, Y. D. Shin, J. Y. Ju, H. D. Kim, M. Park, W.S. Choi, *Thin Solid Films* 518, 2941 (2010).
- [26] A. Ievtushenko, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Baturin, A. Karpenko, M. Lunika, A. Dan'ko, *Acta Physica Polonica A*, 114(5), 1131 (2008).
- [27] A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khranovskyy, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, M.M. Lunika, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, O.M. Kutsay, *Thin Solid Films* 518(16), 4529 (2010).
- [28] V. Khranovskyy, A. Ulyashin, G. Lashkarev, B.G. Svensson, R. Yakimova, *Thin Solid Films* 516(7), 1396 (2008).
- [29] Powder Diffraction File, Card 36-1451, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD, Newtown Square (PA) 2001.
- [30] R. Hong, J. Huang, H. He, Zh. Fan, J. Shao, *Applied Surface Science* 242(3–4), 346 (2005).
- [31] M. Suche, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* 515, 6562 (2007).
- [32] S.P. Staryk, O.G. Gontar, O.M. Kutsai, *Journal of Superhard materials* 5, 50 (2009).
- [33] Husam S. Al-Salmana, M.J. Abdullah, *Materials Science and Engineering B*. 178, 1048 (2013).
- [34] A. Abdolazadeh Ziabari, S.M. Rozati, *Physica B*. 407, 4512 (2012).
- [35] M.V. Dranchuk, A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, O.S. Lytvyn, V.R. Romanyuk, V.M. Tkach, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, V.M. Kuznetsov, V.I. Popovych, M.G. Dusheyko, G.V. Lashkarev, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 12 (1), 5 (2015).
- [36] D. Horwat, A. Billard, *Thin Solid Films* 515, 5444 (2007).
- [37] Y. Igasaki, H. Kanma, *Applied Surface Science* 169, 508 (2001).
- [38] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films* 516, 5829 (2008).
- [39] S. Riedel, J. Rober, T. Gebner, *Microelectronic Engineering* 33, 165 (1997).

A.I. Ievtushenko¹, O.I. Bykov¹, L.O. Klochkov¹, O.S. Lytvyn², V.M. Tkach³, O.M. Kutsay³, S.P. Starik², V.A. Baturin⁴, A.Y. Karpenko⁴, M. G. Dusheyko⁵, G.V. Lashkarev¹

The Influence of Oxygen Pressure on ZnO:Al Thin Films Properties Grown by Layer-by-Layer Growth Method at Magnetron Sputtering

¹I.M. Frantsevich Institute for Problems of Material Science, NASU, 3 Krzhizhanovskogo str., 03680, Kiev, Ukraine, Phone: +38 044 424 15 24, Fax: +38 044 424 21 31, e-mail: a.ievtyushenko@yahoo.com

²V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physic, NASU, 45 Nauky pr., 03028, Kyiv, Ukraine

³V. Bakul Institute for Superhard Materials, NASU, 2 Avtozavodskaya str., 04074, Kyiv, Ukraine

⁴Institute of Applied Physics, NASU, 58 Petropavlovskaya str., Sumy, 40030, Ukraine

⁵National Technical University of Ukraine "KPI", 37 pr. Peremohy, Kyiv, 03056, Ukraine

The influence of oxygen pressure in the deposition chamber on the structure, morphology, optical and electrical properties of aluminum doped ZnO films deposited by layer-by-layer growth method in magnetron sputtering on glass substrates was studied. The effect of the application of the traditional one-step approach and our proposed layer-by-layer growth method in magnetron sputtering on the properties of doped by aluminum ZnO films was analyzed.

It is found that with decreasing oxygen pressure in the deposition chamber improve the structure, increase transmittance in the visible spectrum of radiation and decrease resistivity of ZnO:Al films. It is shown that the application of layer-by-layer growth method in magnetron sputtering allow to grow the transparent conductive ZnO:Al films with higher performance parameters, compared with the films which condensed by traditional approach in magnetron sputtering.

The layer-by-layer growth method allow to grow ZnO:Al films with electrical resistance at $6 \cdot 10^{-4}$

⁴ Ohm·cm and transmission in the visible light of 95%, which is promising for their application in photovoltaic devices.

Keywords: ZnO film, aluminum doping, magnetron deposition, optical transmittance, electrical resistance.