

**+ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Х.И. АМИРХАНОВА
ДАГЕСТАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН**

На правах рукописи

АХМЕДОВ АХМЕД КАДИЕВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ
СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ
МИШЕНЕЙ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Абдуев Аслан Хаджимуратович

МАХАЧКАЛА – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Материалы для формирования прозрачных проводящих слоев.....	11
1.2 Методы синтеза слоев TCO.....	15
1.3 Структура и характеристики прозрачных проводящих слоев на основе ZnO.....	18
1.4 Прозрачные электроды на основе многослойных структур.....	30
1.5 Синтез керамических мишеней на основе оксида цинка.....	32
1.6 Выводы по главе 1.....	39
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА	42
2.1 Описание экспериментального оборудования и методик.....	42
2.2 Спекание компактированных порошков нелегированного ZnO.....	44
2.3 Исследование процессов спекания керамики AZO	50
2.4 Исследование процессов спекания керамики GZO... ..	53
2.5 Выводы по главе 2.....	62
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАГНЕТРОННОГО СИНТЕЗА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА	64
3.1 Техника эксперимента	64
3.2 Исследование процессов формирования, структуры, электрических и оптических характеристик слоев AZO.	67
3.3 Исследование процессов формирования, структуры, электрических и оптических характеристик слоев GZO.. . . .	77
3.4 Двухслойные тонкопленочные структуры GZO / ITO.....	86
3.5 Тестирование слоев AZO и GZO.....	88
3.6 Выводы по главе 3.....	90

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ	ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ Zn/O_2 В
СОСТАВЕ ПОТОКА РЕАГЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОЕВ НА	
ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА.....	91
4.1 Синтез слоев путем сораспыления мишеней GZO и Zn.....	92
4.2 Динамика диспергирования и трансформации структуры при механохимической активации порошковых систем ZnO – Zn....	96
4.3 Синтез металлокерамических мишеней GZO – Zn.....	103
4.4 Синтез слоев GZO методом dc магнетронного распыления металлокерамических мишеней GZO – Zn.....	111
4.5 Синтез слоев GZO методом dc магнетронного распыления композитных мишеней GZO – C.....	123
4.6 Модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов.....	130
4.7 Выводы по главе 4	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Прозрачные проводящие слои на основе широкозонных оксидных материалов, т.н. слои TCO (Transparent Conducting Oxide), характеризующиеся высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне спектра и высокой электрической проводимостью, являются важными функциональными элементами систем отображения информации, тонкопленочных преобразователей солнечной энергии, светоизлучающих структур, а также энергосберегающих покрытий архитектурного стекла.

В настоящее время основным материалом для формирования слоев TCO в системах отображения информации является твердый раствор оксидов индия и олова, т.н. ITO (Indium tin oxide). Слои ITO помимо высокой электрической проводимости и прозрачности в видимом диапазоне длин волн (400÷680 нм) характеризуются также и исключительно высокой химической стойкостью. Однако все эти достоинства в значительной степени нивелируются высокой стоимостью и ограниченными объемами добычи индия.

Одним из наиболее перспективных альтернативных материалов TCO является оксид цинка, легированный элементами III группы периодической системы элементов. Благодаря высоким электрическим и оптическим характеристикам, а также высокой коммерческой привлекательности, прозрачные проводящие слои ZnO:Al (AZO) и ZnO:Ga (GZO) уже получили широкое применение в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии.

Среди всего многообразия методов синтеза слоев TCO, в силу ряда технических и экономических причин, наибольшее распространение получил метод магнетронного распыления. При этом осаждение слоев на подложки происходит из потока реагентов, формирующегося при бомбардировке мишени высокоэнергетичными ионами тяжелых газов.

Основные характеристики слоев ТСО на основе ZnO, полученных методом магнетронного распыления, остаются практически неизменными в течение последних двадцати лет. Дальнейшее улучшение характеристик поликристаллических слоев на основе ZnO может быть достигнуто путем совершенствования их кристаллической структуры. Известно, что высокое кристаллическое совершенство и высокие подвижности носителей заряда ($\mu \geq 200 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) достигаются в эпитаксиальных слоях ZnO, синтезированных при высоких температурах. Однако термостойкость широко используемых аморфных подложек (стекло, полимерные материалы) существенно ограничивает допустимые температуры синтеза.

В связи с этим актуальной научной задачей представляется изучение возможности синтеза совершенных слоев ZnO при относительно низких температурах в квазиравновесных условиях. Возможным способом решения этой задачи представляется осаждение слоев через промежуточные легкоплавкие нестехиометрические фазы.

Гетерогенные процессы формирования, структура и свойства магнетронных слоев ZnO определяются составом и стехиометрией распыляемых мишеней, а также условиями синтеза.

Поэтому, для разработки новых материалов и технологий синтеза слоев ТСО на основе оксида цинка, становится актуальным проведение комплексных исследований по двум взаимосвязанным направлениям:

1. Исследование процессов формирования, структуры и свойств мишеней ZnO с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси.
2. Исследование влияния состава и стехиометрии мишеней на структуру, электрические и оптические свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, синтезированных в широком диапазоне температур подложек.

Цель работы

Установление характера влияния состава и стехиометрии распыляемых мишеней, а также условий синтеза на процессы формирования, структуру и свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка. Разработка новых материалов и технологий для низкотемпературного магнетронного синтеза прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка в условиях, близких к равновесным.

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие взаимосвязанные задачи:

1. Исследование процессов спекания и свойств мишеней AZO и GZO с различным уровнем содержания легирующей примеси.

2. Исследование структуры, электрических и оптических свойств прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, синтезированных методом dc магнетронного распыления мишеней с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси, в широком интервале температур подложек.

3. Исследование влияния соотношения Zn / O_2 в составе потока реагентов на структуру и характеристики слоев оксида цинка.

4. Исследование процессов трансформации фазового состава и структуры порошковых систем оксид – металл при механохимической активации в инертной атмосфере.

5. Разработка технологии формирования двухфазных композитных мишеней GZO - Zn и GZO - C с заданным соотношением фаз.

Научная новизна

1. Установлено, что процесс низкотемпературного спекания керамики ZnO обусловлен термодесорбцией кислорода с поверхности частиц, при температуре выше 200 °C и формированием на МЗГ(межзеренных границах) легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} , обеспечивающей увеличение скорости диффузии компонентов.

2. Показано, что внесение примеси на уровне, превышающем уровень ее предельной растворимости в ZnO, приводит к формированию на МЗГ барьерной фазы высокотемпературной шпинели $ZnMe_2O_4$, препятствующей диффузии компонентов.

3. Установлено, что рост интенсивности рефлекса (002)ZnO в слоях AZO и GZO сопровождается снижением их удельного сопротивления. Показано, что с ростом температуры синтеза слоев AZO и GZO максимум кристаллического совершенства и минимум удельного сопротивления достигаются при меньших уровнях легирования. Оптимальное содержание Ga, для слоев GZO, синтезированных при температуре подложек $T_{\text{п}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, составляет 6 ат.%, а при $T_{\text{п}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 3 ат.%.

4. Впервые методом механохимической активации порошковых смесей ZnO -Zn в инертной атмосфере получены наноструктурированные композитные частицы, состоящие из кристаллического ядра ZnO, с характерными размерами $15 \div 20$ нм и аморфной цинковой оболочки.

5. Установлено, что увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при температуре $T_{\text{п}} \geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, увеличивает длину миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и способствует улучшению кристаллической структуры и электрической проводимости слоев. Разработана качественная модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов.

6. Разработаны новые композитные мишени GZO - Zn и GZO - C для магнетронного синтеза слоев из потоков реагентов с заданным соотношением Zn / O_2 .

Практическая значимость работы

На основании полученных результатов разработаны и запатентованы в России и за рубежом новые материалы и технологии синтеза мишеней и прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка.

1. Разработаны и внедрены в производство на предприятии ОАО «Полема» (г. Тула, УК «Промышленно-металлургический холдинг») патентно-

чистые технологии синтеза керамических мишеней TCO на основе оксида цинка для магнетронного формирования прозрачных электродов систем отображения информации и преобразователей солнечной энергии.

2. Разработаны и запатентованы технологии синтеза композитных металлокерамических мишеней на основе оксида цинка. Наноцентром «Дубна», совместно с Центром трансфера технологий РАН и РОСНАНО, учреждено предприятие ООО «Таргет Лабс» по производству композитных трубчатых мишеней для магнетронного формирования низкоэмиссионных покрытий архитектурного стекла.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Низкотемпературное спекание керамики ZnO обусловлено термодесорбцией кислорода и формированием на поверхности зерен легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} .

2. С ростом температуры синтеза слоев AZO и GZO максимум кристаллического совершенства и минимум удельного сопротивления достигаются при меньших уровнях легирования.

3. Механохимическая активация порошковых смесей ZnO – Zn в инертной атмосфере приводит к формированию наночастиц с размерами $15 \div 20$ нм, состоящих из кристаллического ядра ZnO и аморфной цинковой оболочки.

4. Увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при температуре $T_{\text{п}} \geq 200$ °С приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и подавлению формирования столбчатых структур.

5. Композитные мишени ZnO:Ga – Zn и ZnO:Ga – C, обеспечивающие магнетронный синтез прозрачных проводящих слоев из потока реагентов с заданным соотношением цинка и кислорода.

Личное участие автора

Все представленные в диссертации результаты получены непосредственно автором или при его равноправном участии.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, подтверждается использованием апробированных и обоснованных физических методов, воспроизводимостью результатов, а также общим согласованием с результатами других исследователей. Результаты диссертационной работы неоднократно докладывались и подробно обсуждались на международных конференциях. Ряд результатов приведенных в данной работе запатентован и внедрен в производство.

Апробация работы

Основные результаты докладывались на всероссийских и международных конференциях:

1. II - Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 3-5 июля, 2000 г.;
2. V - Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 20 – 27 июня, 2004 г.;
3. Международном семинаре НАТО «ZnO as material for micro- and optoelectronic application», Санкт-Петербург, 23 – 25 июня, 2004 г.;
4. 13- Международной конференции «II-VI Compounds», Корея, Jeju, 10 - 14 сентября, 2007г.;
5. 27 - Международной конференции «International Display Manufacturing», Москва, 18-20 сентября, 2007 г.;
6. 5 - Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии производству 2008», Москва, 2009 г.;
7. III - Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH-2010, Москва, 1 – 3 ноября, 2010 г.;
8. IV - Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH-2011, Москва, 26 -28 октября, 2011г.;

9. VIII - Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2 -5 июля, 2012 г.;

10. IX - Всероссийской научной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, 11 – 14 ноября, 2013 г.;

11. 12 - Российско–Китайском симпозиуме «Advanced Materials and Technologies» Kunming, Китай, 19 – 22 ноября, 2013 г.;

12. VIII - международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технологии», Москва, 17 – 18 апреля, 2013 г.;

13. IX - международной научно-технической конференции «Вакуумная техника материалы и технология», Москва, 15 – 17 апреля, 2014 г.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Материал изложен на 163 страницах, содержит 9 таблиц и 54 рисунка. Список цитируемой литературы включает 200 наименования.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Материалы для формирования прозрачных проводящих слоев

Прозрачные проводящие слои на основе широкозонных оксидов (TCO, transparent conducting oxide) являются функциональными элементами систем отображения информации, солнечных панелей, низкоэмиссионных энергосберегающих покрытий оконного стекла, антистатических покрытий, электрохромных систем и т.д.

Активные поиски новых перспективных материалов для формирования слоев TCO обусловлены разработкой новых поколений больших плоских экранов для телевизоров высокой четкости, экранов с большим разрешением для портативных компьютеров, созданием новых видов солнечных преобразователей и т.д. [1].

Большое число публикаций в данной области требует проведения анализа и обобщений для выработки стратегии дальнейших работ. В этой связи представляет интерес серия обзоров, представленных в журнале Material Research Society [2-7].

Краткая предыстория

Более полувека ключевым материалом для формирования прозрачных электродов в системах отображения информации является твердый раствор оксидов индия и олова ITO (Indium tin oxide) [8]. Наибольшее распространение получил состав ITO, содержащий 10 mol. % SnO₂ [9].

В настоящее время слои ITO не имеют сколь-нибудь значимых конкурентов при формировании прозрачных электродов для систем отображения

информации и органических светоизлучающих диодов OLED (organic light emitting diodes).

Прозрачные электроды на основе ITO помимо высокой электрической проводимости и прозрачности в видимом диапазоне длин волн (400 ÷ 680 нм) характеризуются также и исключительно высокой химической стойкостью. Однако высокая стоимость и ограниченные объемы добычи индия делают актуальным поиск новых, коммерчески привлекательных, материалов TCO. Кроме того, неустойчивость слоев ITO к воздействию водородной плазмы тлеющего разряда ограничивает их использование в качестве прозрачных электродов солнечных преобразователей [10], а чрезмерно высокая химическая стойкость материала приводит к необходимости использования в процессе фотолитографии горячих концентрированных кислот.

Материалы для формирования альтернативных слоев TCO

Список оксидных материалов для формирования прозрачных электродов относительно невелик. Поскольку слои TCO должны иметь высокую прозрачность в видимом спектральном диапазоне, основными компонентами слоев TCO в настоящее время являются широкозонные оксиды SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , CdO . В последние годы так же проводятся активные поиски альтернативных материалов TCO в области тройных соединений: например, Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , ZnSnO_3 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [11].

Одним из наиболее изученных и перспективных тройных соединений TCO является Cd_2SnO_4 . Так методом rf-магнетронного распыления мишени Cd_2SnO_4 при комнатной температуре получены слои с концентрацией свободных электронов $n = 7,40 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, подвижностью $\mu = 32,3 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и удельным сопротивлением $\rho = 2,07 \times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [12]. Однако практическое применение TCO на основе Cd_2SnO_4 сдерживается токсичностью кадмия [13].

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области формирования прозрачных электродов на основе нанонитей Ag [14], слоев графена [15,16], топологических диэлектриков на основе монослоев олова (станнен) [17] с целью оценки перспектив их практического применения.

Слои TCO на основе ZnO

Результатом многолетних исследований, направленных на поиск новых материалов TCO, явилось выдвижение в качестве основного альтернативного материала TCO оксида цинка, легированного донорной примесью [18,19].

В настоящее время прозрачные проводящие слои на основе легированного ZnO являются основным материалом прозрачных электродов в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии, а также функциональными компонентами многослойных низкоэмиссионных энергосберегающих покрытий i-стекла.

Среди наиболее ранних и обстоятельных исследований прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка следует отметить работы Т.Минами с соавторами. Коллективом авторов были выполнены исследования электрических и оптических характеристик нелегированных слоев [20] и слоев ZnO, легированных элементами III- группы периодической системы элементов [21,22]. В качестве легирующих компонентов были использованы Al, В, Ga, In. Исследовано влияния состава и уровня содержания легирующей примеси на электрические и оптические характеристики слоев.

Обобщение результатов исследования характеристик слоев TCO на основе ZnO проведено в ряде обзоров [23,24].

Важной особенностью слоев ZnO является склонность к одностороннему отклонению от стехиометрии [25]. При этом дефицит кислорода в слоях может создавать высокие концентрации собственных донорных центров. Так, в [26] показано, что отклонение от стехиометрии позволяет синтезировать слои ZnO_x с концентрацией носителей на уровне 10^{20} см^{-3} , подвижностью - $37 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и удельным сопротивлением - $2 \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В целом, согласно [27], внесение в слои ZnO собственных дефектов и различных легирующих компонентов позволяет получать слои с удельным сопротивлением от 10^{-4} до $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Определенный интерес представляют прозрачные проводящие слои p-типа проводимости на основе ZnO. Получены обнадеживающие результаты по формированию слоев TCO p-типа с концентрацией носителей на уровне 10^{19} см^{-3} путем солегирования оксида цинка галлием и азотом [28].

Однако приоритет в поиске новых материалов ТСО принадлежит материалам с электронной проводимостью.

Анализ литературных данных позволяет предложить следующую классификацию характеристик различных материалов ТСО и областей их применения:

1. Слои на основе двойного оксида индия-олова (ITO)

Материал обладает высокими электрическими и оптическими характеристиками, разработана надежная технология фотолитографии. Основная сфера применения - прозрачные электроды для систем отображения информации. Высокая стоимость и низкие объемы добычи сырья делают актуальным поиск альтернативного материала ТСО.

2. Слои на основе оксида цинка легированного алюминием (AZO) и галлием (GZO)

Благодаря высокой доступности материала, прекрасным электрическим и оптическим характеристикам слои на основе оксида цинка нашли применение в качестве прозрачных электродов в преобразователях солнечной энергии. Ведутся интенсивные исследования для создания альтернативного материала ТСО на основе ZnO для прозрачных электродов систем отображения информации.

3. Слои на основе оксида олова, легированного фтором ($\text{SnO}_2:\text{F}$)

Благодаря исключительно высокой химической стойкости и стабильности характеристик в условиях длительного воздействия негативных атмосферных факторов, слои на основе оксида олова получили широкое распространение при формировании прозрачных нагревателей окон в транспорте.

Поиск новых материалов для формирования прозрачных электродов на основе нанотехнологий (в частности, двумерных структур) находится в начальной стадии разработок.

1.2 Методы синтеза слоев ТСО

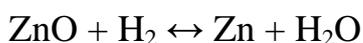
Очевидно, что характеристики прозрачных проводящих слоев в значительной степени определяются методами их формирования.

Выбор методов синтеза диктуется предполагаемой областью их практического использования, а также свойствами подложек, нижележащих и последующих слоев. Синтез прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка проводится различными методами: многочисленными модификациями магнетронного распыления [7,29,30], молекулярно-лучевой эпитаксией [31], газотранспортными CVD(chemical vapor deposition) [32] и МОСVD (metalorganic chemical vapor deposition) [33] методами, лазерным распылением [34], spray-пиролизом [35], золь-гельным методом [36].

Рассмотрим кратко основные методы синтеза слоев ТСО.

Методы химического газового транспорта

Важным достоинством газотранспортных методов синтеза является возможность формирования слоев в условиях, близких к равновесным [18, 37]. Широкое распространение получил CVD синтез слоев ZnO в среде водорода [38-40] по реакции:



В процессе синтеза, в высокотемпературной зоне камеры, при температуре выше 750 °С, происходит разложение в водороде прессованного материала ZnO, а в низкотемпературной, при температурах около 520-620 °С – осаждение слоев.

Как показано в [41], структура гетероэпитаксиальных слоев (1120)ZnO/(1011)Al₂O₃ определяется условиями зарождения слоев. Там же показано, что из-за различий в энергиях связи осаждаемых атомов с поверхностью подложки и с растущей поверхностью для эффективного формирования центров кристаллизации (зародышей) необходимо на начальном

этапе снижение температуры подложки до 450 °С. Оптимальная температура дальнейшего роста слоев находится в диапазоне $T_{\text{п}} = 520 \div 620$ °С.

В последнее время широкое распространение получил метод MOCVD осаждения прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, основанный на разложении металлоорганических соединений (диметилцинк, диэтилцинк) как при пониженном [42,43], так и при атмосферном [41] давлении в камере.

В отличие от традиционного CVD метода, к достоинствам метода MOCVD следует отнести значительное упрощение процесса, благодаря использованию газообразных реагентов [44].

К преимуществам газотранспортных методов можно отнести следующее:

1. Отсутствие бомбардировки растущей поверхности высокоэнергетичными ионами газа. Это приводит к существенному росту подвижности носителей заряда и улучшению излучательных характеристик слоев.

2. Высокая температура процесса способствует существенному улучшению структурного совершенства слоев.

Следует, однако, принять во внимание высокую токсичность, взрывоопасность и высокую стоимость исходных металлоорганических соединений.

Пиролитические методы синтеза

Пиролитические методы нашли широкое распространение в технологических процессах формирования слоев TCO для низкоэмиссионных (т.н. low-E) покрытий К-стекла (стекло Pilkington K- Glass). Такие покрытия обеспечивают увеличение до 50% коэффициента отражения в ИК области, что снижает затраты на энергообеспечение зданий. Формирование потока реагентов к осаждаемой поверхности обеспечивается барботированием водных или водно-спиртовых растворов исходных компонентов.

Одним из наиболее распространенных материалов для пиролитического синтеза слоев на основе ZnO является ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2$. В работах [45-49] приведены результаты исследования процессов пиролитического синтеза прозрачных проводящих слоев, легированных Ga, Al, In, Cu, Fe, Sn, Cr.

Так, в [50] приведены результаты исследований химстойкости слоев ZnO, с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси. Показано, в частности, что высокая химическая стойкость слоев ZnO, легированных Cr, достигается за счет формирования пассивирующей оболочки Cr₂O₃ на поверхности зерен ZnO. Выполненные исследования представляют пиролиз как эффективный метод формирования слоев TCO большой площади без привлечения дорогостоящего вакуумного оборудования.

Магнетронные методы синтеза

Магнетронные методы синтеза получили наибольшее распространение при формировании прозрачных электродов ЖК и OLED систем отображения информации, солнечных панелей, а также антистатических и энергосберегающих покрытий оконного стекла. При магнетронном синтезе осаждение слоев происходит из потока реагентов, формируемого при ионной бомбардировке мишени соответствующего состава ионами тяжелых газов [51].

По способу питания разряда магнетроны подразделяются на магнетроны постоянного тока т. н. dc(direct current) магнетроны, среднечастотные – mf (middle frequency) магнетроны, с рабочей частотой от нескольких десятков до нескольких сотен килогерц и высокочастотные – rf (radio frequency) магнетроны, работающие при частотах выше 1МГц.

Изначально для формирования слоев TCO широко применялся метод реактивного магнетронного распыления, где в качестве источника использовались металлические мишени, а реакция окисления обеспечивалась кислородом, подаваемым в камеру в составе рабочего газа. Несмотря на очевидные достоинства метода реактивного синтеза (высокая скорость распыления, относительно низкая стоимость металлических мишеней), гистерезисные явления вольтамперной характеристики (ВАХ) разряда, возникающие при распылении металлических мишеней в кислородной атмосфере, приводят к снижению воспроизводимости характеристик слоев [52].

Диапазон удельных сопротивлений слоев оксида цинка, синтезированных методом магнетронного распыления, простирается от $1,4 \times 10^{-4}$ Ом·см для слоев

AZO до 6×10^{14} Ом·см для относительно стехиометричных нелегированных слоев ZnO [53].

1.3 Структура и характеристики прозрачных проводящих слоев на основе ZnO

К пионерским работам в области исследования процессов синтеза, структуры и свойств прозрачных электродов на основе оксида цинка можно отнести работы Т. Минами. В [22] приведены результаты изучения холловских параметров и оптического пропускания в видимом диапазоне слоев оксида цинка, легированных Al, B, Ga, In, осажденных методом rf- магнетронного распыления смесей оксидных порошков. Сделан вывод, что внесение элементов III- группы периодической системы элементов приводит к формированию в решетке ZnO донорной примеси замещения. Показано, что для слоев оксида цинка легированных Al, Ga, In минимум удельного сопротивления достигался при уровне легирования 2-3%, а для слоев легированных B - при уровне легирования 10%. Последующие работы коллектива Минами были посвящены большей частью исследованию слоев AZO. Были изучены различия в структуре и характеристиках слоев AZO, синтезированных при rf- и dc - магнетронном распылении [54,55].

Ниже приведен анализ литературных данных об условиях зарождения, структуре и свойствах слоев TCO на основе ZnO.

Условия зарождения слоев ZnO

Структура синтезированных поликристаллических слоев в значительной степени определяется условиями зарождения слоев [56].

В [57] исследованы условия зарождения и роста слоев ZnO на ориентированных подложках Si(001), Si(111), а также на аморфной поверхности

SiO_2 окисленного кремния при импульсном лазерном распылении керамических мишеней. Изучение с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) интерфейсных слоев подложка-пленка, синтезированных при температуре 400 °С показало, что и на ориентированных и на аморфных подложках происходит формирование ориентированных слоев ZnO с межплоскостными расстояниями порядка 0,53 нм.

В [58] изучены различия в условиях магнетронного синтеза слоев ZnO на поверхности ориентированных пластин Si и на поверхности слоев Pt при различных температурах и мощностях распыления. Обнаружено улучшение структуры слоев при синтезе на подслоях платины. Авторы обосновывают полученный результат увеличением длины миграции осаждаемого материала на поверхности Pt . Показано также, что увеличение содержания кислорода в составе потока реагентов к подложке приводит к снижению длины миграции осаждаемых атомов и кристаллического совершенства слоев.

Особый интерес представляет трансформация структуры и фазового состава слоев на основе оксида цинка по толщине при их синтезе методом магнетронного распыления. Так, в работе [59] методом электронной микроскопии высокого разрешения были исследованы поперечные сколы слоев ZnO:Al с различным содержанием Al . Показано, что при магнетронном синтезе слоев AZO на поверхности пластин кремния происходит рост многофазного нанокристаллического подслоя со средним размером зерен 4-7 нм, состоящего из гексагонального ZnO , тетрагонального Al_2O_3 , моноклинного $\text{Zn}_3\text{Al}_{94}\text{O}_{144}$, гексагонального $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ и кубического $\text{ZnAl}_{22}\text{O}_4$. Показано, что с увеличением уровня легирования алюминием увеличивается толщина многофазного переходного слоя.

В [60] исследована структура интерфейсов в слоях Si / ZnO , $\text{Si} / \text{ZnO: Ga}$ и $\text{Si} / \text{ZnO} : \text{Al}$, полученных методом магнетронного распыления. Показано, что в переходной области наблюдается формирование аморфных слоев толщиной до 2 нм для нелегированного ZnO , 3 нм – для GZO и 4 нм – для AZO . Об отклонении от стехиометрии в слоях ZnO на стадии зарождения при rf магнетронном росте

сообщается в [61]. Показано, что при температуре подложки 400°C на начальной стадии осаждения происходит формирование слоя ZnO_{1-x} толщиной около 4 нм со значительным дефицитом кислорода. Формирование нестехиометричного слоя авторы объясняют существенной десорбцией кислорода с нагретой поверхности, что нуждается, однако, в дополнительных обоснованиях.

Структура слоев на основе оксида цинка

Как было отмечено выше, исследованию структуры слоев на основе оксида цинка посвящено большое число монографий и книг, суммирующих результаты многочисленных исследований.

Известно, что синтез слоев на основе ZnO методами физического осаждения, в условиях далеких от равновесных, приводит к формированию слоев со столбчатой структурой. Большое число публикаций посвящено как экспериментальным исследованиям процессов формирования слоев со столбчатой структурой, так и компьютерному моделированию процессов их формирования [62].

В [59] исследованы процессы формирования слоев AZO со столбчатой структурой при реактивном магнетронном сораспылении мишеней Zn и Al.

В слоях AZO с содержанием Al до 8 ат.% столбы образованы несколько разориентированными нанокристаллитами с размерами до 15 нм с преимущественной ориентацией $(002)\text{ZnO}$. Слои имеют сложную структуру: многофазный нанокристаллический интерфейсный подслой и столбчатую структуру с межзеренными границами, содержащими фазу ZnAlO . Важно отметить, что при содержании Al выше 8 ат.% столбчатая структура полностью трансформируется в нанокристаллическую.

В последующем, статистическим моделированием методом Монте-Карло, была показана ключевая роль длины миграции осаждаемых атомов в процессах формирования столбчатых структур [63,64].

В [65,66] рассмотрены особенности формирования столбчатых структур при различных направлениях потока реагентов к растущей поверхности. Показано, что при нормальном падении атомов и молекул на поверхность, направления

столбов перпендикулярны поверхности подложки. При изменении угла падения происходит адекватное отклонение направления роста столбов от нормали к подложке. При периодическом изменении направления потока реагентов в процессе формирования слоя может быть синтезирована тонкопленочная структура, сформированная из слоев с различной ориентацией направления роста столбов.

В [67] приведены результаты моделирования методом Монте-Карло процессов формирования слоев со столбчатой структурой в условиях рассеяния потока материала на молекулах инертного газа. Предложена следующая ступенчатая схема формирования столбчатых структур:

- формирование начального покрытия толщиной 10 атомных слоев
- образование неровностей высотой 10-20 атомных слоев
- формирование столбчатых структур.

Рентгеноструктурные исследования прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка

В работе [68] изучена структура слоев AZO с уровнями легирования $1 \div 5$ ат.%, синтезированных методом лазерного напыления при температуре $T_{\text{п}} = 750^{\circ}\text{C}$. Показано, что с ростом содержания алюминия в слоях происходит смещение рефлекса (002)ZnO в сторону меньших углов, что обусловлено увеличением параметра c кристаллической решетки. При увеличении уровня легирования внедренный алюминий изменяет напряжения в слоях от растягивающих (при содержании Al до 2 ат.%) к сжимающим (при содержании Al более 3 ат.%).

В [69] также наблюдалось увеличение параметра c с ростом содержания алюминия в слоях. В то же время, авторы статьи [70] наблюдали уменьшение параметра c в слоях AZO, при увеличении уровня содержания алюминия до 5 ат.%. Результат авторы объясняют тем, что ионный радиус Zn^{2+} (0,074 нм) больше ионного радиуса Al^{3+} (0,054 нм) и поэтому, внедрение Al в решетку приводит к уменьшению параметра c .

В [71] исследовано влияние содержания Al на характеристики слоев ZnO, синтезированных методом спрей – пиролиза, при температуре подложки $T_{\text{п}} = 400$ °С. Показано, что увеличение содержания Al приводит к снижению кристаллического совершенства слоев. Снижение кристалличности слоев авторы объясняют деформацией кристаллической решетки, вызванной различием ионных радиусов Zn и Al. Исследование электрических характеристик слоев показало, что минимальное сопротивление достигается при концентрации Al около 1 ат. %. При дальнейшем росте концентрации Al наблюдается рост сопротивления слоев, который авторы связывают с формированием кластеров Al_2O_3 , нарушающих кристаллическое совершенство и снижением подвижности, связанным с уменьшением размера зерен.

В работе [72] показано, что с ростом концентрации Al_2O_3 происходит уменьшение соотношения параметров решетки (c/a). Показано также, что предельное содержание алюминия в решетке ZnO достигается при образовании фазы шпинели ZnAl_2O_4 на уровне, превышающем 1 мол.%. Авторы заключают, что внедрение алюминия в решетку ZnO и образование шпинели ZnAl_2O_4 происходит одновременно.

В [73] выполнено исследование структурного совершенства нелегированных слоев ZnO, синтезированных rf магнетронным распылением металлической мишени Zn при различных температурах подложки. Показано, что с ростом температуры синтеза до 300 °С размер зерен ZnO монотонно растет. При дальнейшем росте температуры до 400 °С наблюдается снижение размеров зерен, которое авторы объясняют нарушением стехиометрии, обусловленной десорбцией кислорода с растущей поверхности.

В [74] исследована зависимость структуры, электрических характеристик и оптического пропускания от температуры синтеза для слоев, полученных методом rf-магнетронного распыления керамических мишеней ZnO, содержащих 2 вес.% Al_2O_3 . Показано, что с ростом температуры синтеза от 200 °С до 500 °С интенсивность рефлекса (002) и проводимость слоев растут. При этом средний размер зерен возрастает от 3,29 до 15,3 нм, а шероховатость поверхности

снижается. Оценка среднего размера зерен, синтезированных слоев проводилась по формуле Шеррера:

$$t = 0.9\lambda / \Delta\theta \cos \theta_B,$$

где t – размер зерен, $\Delta\theta$ – ширина на полувысоте рефлекса, θ_B – угол Брэгга. Показано, что с ростом температуры синтеза увеличивается размер зерен и шероховатость поверхности. Увеличение температуры приводит и к росту вероятности замещения алюминием цинка в узлах решетки. С ростом температуры синтеза от комнатной до 500 °С средний размер зерен возрастает с 3,29 нм до 15,03 нм. Рост размера зерен увеличивает проводимость из-за снижения рассеяния на МЗГ. Показано, что для AZO, содержащего 2 ат.% Al, увеличение температуры подложки от 20 °С до 100 °С сопровождается резким и далее до 500 °С незначительным монотонным уменьшением сопротивления.

С ростом температуры также наблюдается рост ширины запрещенной зоны слоев AZO. Оптическая ширина запрещенной зоны оценивалась путем экстраполяции величины $(\alpha h\nu)^2$ на ось $h\nu$. Смещение края собственного поглощения в область больших энергий объясняется эффектом Бурштейна-Мосса

В [75] исследована структура, электрические и оптические свойства слоев AZO с различным содержанием Al, полученных методом rf-магнетронного распыления. Температура подложек варьировалась в диапазоне 20 ÷ 300 °С. Распыляемые мишени были получены путем спекания прессовок ZnO с различным содержанием Al(OH)₃ в атмосфере аргона, при температуре 1200 °С. По мере увеличения содержания Al(OH)₃ в мишенях до 4%, интенсивность рефлекса (002) в синтезированных слоях существенно падает, а положение рефлекса смещается в область больших углов, т.е. происходит уменьшение параметра c . Дальнейшее увеличение содержания Al не приводит к смещению положения рефлексов. Авторы связывают эти изменения с увеличением степени аморфизации слоев и уменьшением размеров зерен.

В [76] рассмотрен вопрос локализации атомов алюминия в слоях AZO, синтезированных при комнатной температуре методом rf магнетронного распыления мишеней, полученных путем спекания прессовок ZnO с различным

содержанием $\text{Al}(\text{OH})_3$. Минимальное сопротивление слоев достигалось при распылении мишеней содержащих 4 вес.% $\text{Al}(\text{OH})_3$. Авторы полагают, что при таком содержании $\text{Al}(\text{OH})_3$ атомы алюминия замещают атомы цинка в узлах решетки ZnO , а при дальнейшем росте уровня содержания примеси избыточный алюминий локализуется на межзеренных границах в самостоятельной фазе Al_2O_3 .

В [77] проведен сравнительный анализ структуры слоев нелегированного ZnO и AZO с 2 at.% Al, полученных распылением металлических и керамических мишеней. Показано, что положение рефлекса (002) ZnO и его полуширина составляют $33,669^\circ$ и $0,862^\circ$ для слоев, синтезированных из металлических мишеней Zn и $34,16^\circ$ и $0,304^\circ$ из керамических мишеней ZnO , соответственно. В случае синтеза слоев AZO из металлических и керамических мишеней эти величины составляли $33,980^\circ$ ($0,317^\circ$) и $34,085^\circ$ ($0,302^\circ$) соответственно. Полученные результаты показывают, что для слоев, синтезированных из металлических мишеней характерно уменьшение кристалличности и увеличение межплоскостного расстояния c .

В [78] смещение рефлекса (002) ZnO в область меньших углов связывают с ростом напряжений сжатия, обусловленным увеличением дефицита кислорода в слоях.

Сравнительный анализ структуры слоев, синтезированных методом магнетронного распыления металлических и керамических мишеней [79] показал, что слои полученные распылением металлических мишеней имеют более выраженную текстуру, нежели слои полученные из оксидных мишеней, хотя размеры зерен и рельефы поверхности были сравнимы. Анализ энергии электронов и ионов в плазме магнетронного разряда показывает, что электронная или ионная бомбардировка не могут быть причиной возникающих напряжений в слоях. Вероятной причиной возникновения напряжений авторы считают бомбардировку растущей поверхности атомами распыляемого материала, энергия которых, в соответствии с функцией распределения, может достигать значительной величины.

В [80] были исследованы ориентационные соотношения и структура слоев ZnO, синтезированных rf распылением керамических мишеней на подложках сапфира с ориентацией (110) и (001). Показано, что слои (001)ZnO/(110) Al₂O₃ имели мозаичную структуру, в то время как слои (001)ZnO/(001) Al₂O₃ росли с волокнистой структурой.

В [81] исследовано влияние давления рабочей смеси газов Ar-O₂ в камере и уровня содержания Al на структуру, электрические и оптические свойства слоев ZnO и ZnO:Al, синтезированных методом реактивного dc магнетронного распыления металлических мишеней. Показано, что при общем давлении в камере на уровне 1 Торр. растут поликристаллические слои без всяких признаков преимущественной ориентации. Увеличение давления до 7 Торр. приводит к формированию текстурированных слоев с базисной ориентацией. Авторы полагают, что рост базисной ориентации связан с подавлением бомбардировки поверхности роста заряженными частицами при высоком давлении в камере.

Показано также, что при давлениях в камере около 10 Торр. увеличение содержания алюминия от 3 до 7 ат.% приводит к подавлению роста текстуры (002) и формированию поликристаллических слоев.

В [82] обнаружено увеличение содержания галлия в слоях GZO при увеличении температуры подложки до 400 °С, что связано с более высоким давлением насыщенных паров цинка по сравнению с Ga. Температуре 400 °С соответствуют максимальная интенсивность рефлекса (002) ZnO и максимальный размер зерен. Показано также, что при введении водорода в состав рабочего газа происходит уменьшение размера зерен. В поздних работах [83] сделано предположение о формировании самостоятельных фаз Ga₂O₃ и ZnGa₂O₄ на границах зерен при температурах подложек выше 150 °С.

Влияние содержания галлия на структурное совершенство слоев изучено в [84]. Показано, что при MOCVD синтезе слоев ZnO, при температуре подложки 350 °С, внесение в состав слоев до 1,6 ат.% Ga, приводит к росту интенсивности рефлекса (002), а дальнейшее увеличение содержания Ga – к его уменьшению. Люминесцентные исследования также показали рост интенсивности краевой

люминесценции в слоях ZnO, содержащих до 1,6 ат.% Ga и ее снижение, при дальнейшем увеличении содержания Ga. На основании приведенных результатов авторы делают вывод о том, что внесение в состав слоев ZnO до 1,6 ат.% Ga приводит к росту их структурного совершенства.

Электрические характеристики прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка

Высокая проводимость прозрачных проводящих слоев на основе ZnO обеспечивается как легированием (в основном, элементами III-группы периодической системы), так и собственными дефектами (кислородные вакансии, междузельный цинк). Создание альтернативных материалов TCO с рекордными характеристиками требует понимания механизмов формирования и роли донорных центров обоих типов, а также механизмов протекания тока в слоях.

В ряду прозрачных проводящих слоев на основе ZnO наибольшее внимание уделено слоям AZO и GZO. Ниже рассмотрены наиболее значимые результаты.

В [85] исследованы электрические характеристики слоев GZO синтезированных на подложках (002)Al₂O₃ методом лазерного распыления мишеней GZO с 5 ат.% Ga. При давлении кислорода в камере 2×10^{-2} Торр., получены слои с удельным сопротивлением $1,4 \times 10^{-4}$ Ом·см. Исследование температурной зависимости сопротивления слоев показало, что при комнатной температуре проводимость носит металлический характер, а при снижении температуры до 170 К характер проводимости меняется на полупроводниковый. На основании анализа полученных данных авторы делают вывод о влиянии внесенной примеси на процесс формирования донорных уровней, обусловленных кислородными вакансиями.

Влияние толщины слоев на их электрические характеристики исследовано в [86]. Показано, что критической толщиной слоев GZO для изменения условий токопереноса является 100 нм. В тонких слоях, на границах зерен формируются потенциальные барьеры, препятствующие протеканию тока между зернами.

Представляет большой интерес изучение условий протекания тока по поверхностным состояниям. В [87] показано, что отжиг в вакууме приводит к

формированию на поверхности зерен проводящего канала. Показано также, что внесение различных легирующих компонентов (Cu, Li) может существенно влиять на условия протекания тока по МЗГ (межзеренным границам).

В работе [29] приведены электрические характеристики слоев AZO и AZOB (ZnO:Al:B), синтезированных на подложках из стекла и поликарбоната, при комнатной температуре. Показано, что сопротивления слоев AZO на стекле и поликарбонате составляют $1,2 \times 10^{-2}$ Ом·см и $2,64 \times 10^{-2}$ Ом·см, соответственно. Внесение бора приводило к снижению удельного сопротивления слоев синтезированных на подложках из поликарбоната до $1,84 \times 10^{-3}$ Ом·см.

Несмотря на то, что одним из ключевых параметров прозрачных электродов является электрическая проводимость, механизм проводимости в слоях TCO долгое время оставался в тени обсуждений технологических методов синтеза и оптимизации параметров слоев. Предполагалось, что атомы алюминия, находящегося в III-группе периодической системы элементов, замещают атомы цинка в решетке ZnO и становятся донорами. Вопрос же о гигантском увеличении сопротивления слоев при атмосферном отжиге ($T \geq 220$ °C), свидетельствовавшем о ключевой роли поверхностных состояний, практически не поднимался. В большой степени сказанное относится и к широко используемому материалу прозрачных электродов ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$).

В работе [88] сообщается о синтезе ориентированных слоев оксида цинка, легированных алюминием. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) поверхности слоев AZO, полученных dc-магнетронным распылением металлических мишеней показало, что эмиссионный пик Zn $2p_{3/2}$ имеет некоторую асимметричность, которую авторы объясняют наличием в слоях избыточного цинка. Однако в настоящей работе показано, что ионная очистка поверхности приводит к исчезновению этой полосы, т.е. избыток цинка – свойство поверхностных слоев.

В [89] исследовано влияние на электрические свойства слоев AZO включения в ее состав промежуточных слоев нелегированного ZnO. Внесение

нелегированных слоев приводило к увеличению подвижности носителей заряда, что авторы объясняют снижением дефектности слоев.

Увеличение уровня легирования приводит к сдвигу края собственного поглощения за счет эффекта Бурштейна-Мосса. В [90] показано, что при внесении в ZnO до 10 ат.% Al наблюдается рост E_g от 3,28 эВ до 3,38 эВ.

Число перспективных материалов TCO существенно расширяется классом тройных соединений, не нашедших, однако пока широкого признания. Так, в [91] исследованы структура, электрические и оптические свойства тонких пленок тройных соединений, сформированных распылением мишеней Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , $CdIn_2O_4$ и $Zn_2In_2O_5$. Слои были синтезированы методом rf-магнетронного распыления в атмосфере кислорода. Слои станната и индата кадмия, а также станната цинка имели поликристаллическую структуру шпинели. Слои индата цинка имели гексагональную структуру. Станнат кадмия имел наименьшее сопротивление и хороший компромисс между электрическими и оптическими свойствами. Станнат цинка имел на порядок большие сопротивления, но, благодаря большей ширине запрещенной зоны, меньшее поглощение.

Исследованы процессы синтеза слоев AZO, ZnO:In, методом rf магнетронного распыления металлических мишеней [92]. Показано, что наиболее приемлемыми параметрами обладают слои AZO. Удельное сопротивление слоев AZO, синтезированных при температуре подложки $T_{\text{п}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ составило $4,8 \times 10^{-4}$ Ом·см. Увеличение температуры подложки до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело к снижению сопротивления до 3×10^{-4} Ом·см. Авторы объясняют это увеличением, с ростом температуры подложки, эффективности замещения атомами примеси атомов цинка.

Исследование влияния расстояния от мишени до подложки на структуру и характеристики слоев ZnO, при rf-магнетронном распылении проведено в [93]. При малых расстояниях мишень – подложка наблюдалось формирование поликристаллических слоев, в которых ориентация (002) не являлась доминирующей. Это нехарактерно для структуры магнетронных слоев и связано, по-видимому, с интенсивной ионной бомбардировкой растущей поверхности,

находящейся в области разрядной плазмы. При этом структура слоев оставалась столбчатой.

Для снижения уровня бомбардировки растущей поверхности используют методику, предложенную в [94], по которой подложка выносится из области прямой бомбардировки и располагается вертикально сбоку (off-axis deposition). При этом слои, синтезированные при $T_{\text{п}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ имели оптимальное соотношение электрической проводимости и оптического пропускания.

В [95] приведены зависимости проводимости и оптического пропускания в видимой области от условий синтеза, для слоев AZO, полученных методом rf-магнетронного распыления. Показано, что снижение температуры подложки и уменьшение расстояния мишень–подложка приводят к ухудшению кристаллической структуры и уменьшению содержания Al в слоях. Увеличение температуры подложки до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и удаление подложки от зоны разряда доводят эффективность включения легирующей примеси в решетку до 100 %.

В [77] исследовано влияние мощности rf магнетронного распыления на электрические характеристики и структуру слоев ZnO и AZO. По мнению авторов проводимость в слоях нелегированного ZnO обусловлена собственными дефектами, образующимися при ионной бомбардировке поверхности роста. При этом роль поверхностных состояний зерен не рассматривается. Количество кислорода, достигающего подложки при распылении керамических мишеней в среде Ar - H₂ при dc-магнетронном распылении оказывается большим, нежели при rf распылении. Однако, учитывая, что в данной работе подложки находились над зоной эрозии мишени и подвергались воздействию потоков заряженных частиц, приведенная интерпретация не кажется безальтернативной.

Влияние содержания остаточного давления паров воды на электрические характеристики прозрачных проводящих слоев на основе ИТО изучено в [96]. Показано, что увеличение сопротивления слоев с ростом толщины при низкотемпературном синтезе связано со снижением парциального давления паров воды в камере в ходе синтеза. Авторы утверждают, что наличие в атмосфере паров H₂O ведет к синтезу аморфных слоев ИТО, в то время как в их отсутствии

формируются поликристаллические слои. Элементный анализ показал наличие атомов водорода в аморфных слоях.

Первые сравнительные исследования электрических характеристик слоев AZO и GZO [22] показали, что при одинаковых концентрациях легирующей примеси и идентичных условиях синтеза подвижность свободных электронов в слоях GZO значительно выше, что авторы связывают с близостью ионных радиусов цинка и галлия. Исследования зависимости холловских параметров слоев GZO, синтезированных при различных температурах и при содержании Ga_2O_3 в мишенях от 3 до 10 вес.%, позволили определить оптимальные составы и режимы синтеза. Показано также, что увеличение магнитного поля магнетрона приводит к уменьшению удельного сопротивления и снижению напряжений сжатия в слоях. По мнению авторов, уменьшение магнитного поля влечет за собой снижение напряжения разряда и, как следствие, уменьшение уровня бомбардировки растущей поверхности.

Согласно [83] при rf магнетронном синтезе слоев GZO при температурах выше 150°C избыточный галлий формирует на межзеренных границах самостоятельные фазы Ga_2O_3 и ZnGa_2O_4 , что также приводит к существенному снижению проводимости.

1.4 Прозрачные электроды на основе многослойных структур

Одним из путей создания прозрачных электродов с высокими оптическими и электрическими характеристиками является формирование многослойных тонкопленочных структур, состоящих из чередующихся слоев с высокой концентрацией носителей заряда и слоев с высокой подвижностью. В [97] исследованы структуры, составленные из чередующихся слоев AZO и ZnO.

Исследования показали некоторое увеличение проводимости и подвижности в таких структурах в сравнении с традиционными слоями AZO.

В работе [98] исследованы многослойные структуры, состоящие из трех чередующихся пар слоев ZnO ($d = 10$ nm) / Al ($d = 0,6; 1,7$ и $2,8$ nm), синтезированных на сапфировых (0001) подложках методом ионно-лучевого распыления. Исследована зависимость кристалличности, электрических и оптических характеристик многослойных структур от толщины слоев Al и температуры последующего вакуумного отжига. Все структуры, синтезированные при комнатной температуре, показывают преимущественную базисную ориентацию со смещением рефлекса (002) в сторону меньших углов. Рост температуры последующего отжига, приводит к росту интенсивности рефлекса (002) и его смещению вправо, вплоть до положения, характерного для объемных кристаллов ($2\theta = 34,45^\circ$ при $T_{\text{отжига}} = 500^\circ\text{C}$).

Показано также, что увеличение температуры отжига от комнатной до 400°C приводит к росту концентрации и подвижности носителей заряда. Увеличение концентрации свободных носителей авторы связывают со встраиванием атомов алюминия в узлы решетки, в качестве примеси замещения, а увеличение подвижности - с улучшением структурного совершенства слоев. При увеличении температуры отжига до 500°C наблюдается резкое снижение и концентрации и подвижности свободных носителей, которое авторы связывают с образованием на МЗГ самостоятельной фазы AlO_x .

В [99] исследованы электрические и оптические характеристики трехслойных структур GZO/Pt/GZO, синтезированных методом магнетронного распыления. Полученные слои характеризуются низким удельным сопротивлением ($\rho \approx 10^{-4}$ Ом·см), однако относительно низкое оптическое пропускание (ниже 70 %) ограничивает область их применения. В [100] изучены характеристики нестехиометричных структур IZO/Zn-rich IZO - IZO/In-rich IZO. Однако и в этом случае достижение низкого удельного сопротивления ($\rho \approx 4,6 \times 10^{-5}$ Ом·см) сопровождается неприемлемым для практических приложений снижением оптического пропускания.

Одним из перспективных направлений представляется создание многослойных структур на основе GZO и ITO. В [101] исследовались свойства двухслойных тонкопленочных структур GZO/ITO/glass, полученных методом магнетронного распыления, в зависимости от температуры синтеза и толщины буферного слоя ITO. Показано, что слои GZO, выращенные на подслоях ITO обладают лучшей кристалличностью и более низким удельным сопротивлением по отношению к слоям GZO выращенным на стекле. Однако взаимная диффузия компонентов слоев GZO и ITO при термической ($T \geq 200$ °C) обработке ухудшает электрические свойства многослойных структур, что ограничивает их практическое использование.

1.5 Синтез керамических мишеней на основе оксида цинка

Структура и свойства прозрачных проводящих слоев, синтезированных методом магнетронного распыления, в значительной степени определяются составом и характеристиками распыляемых мишеней. В связи с этим, вопросы исследования структуры мишеней, процессов и механизмов их формирования, физических и химических свойств выходят на первый план, при разработке технологий синтеза совершенных пленок TCO.

Интенсивный поиск новых составов и методов формирования мишеней TCO обусловлен широким распространением технологий магнетронного синтеза прозрачных электродов для систем отображения информации (в первую очередь для ЖК и OLED дисплеев), преобразователей солнечной энергии, а также для формирования функциональных покрытий архитектурного стекла.

Ключевые требования, предъявляемые к мишеням, используемым для магнетронного синтеза слоев TCO можно сформулировать так:

- высокая однородность состава;
- высокая стабильность состава, стехиометрии и электрофизических характеристик в процессе распыления;
- высокая плотность и отсутствие замкнутых пор.

Если необходимость высокой однородности и стабильности состава распыляемых мишеней очевидна, то необходимость получения высокой плотности требует пояснения.

К недостаткам мишеней с низкой плотностью можно отнести следующее:

1. Адсорбция посторонних газов, паров воды и т.д. на развитой поверхности мишени и связанное с этим изменение состава потока реагентов при распылении.
2. Малая теплопроводность мишеней и связанный с этим перегрев зоны эрозии при распылении на больших токах.
3. Неравномерность распыления и связанное с этим формирование наростов (nodules) в зоне эрозии мишеней.
4. Наличие замкнутых пор снижает стабильность магнетронного разряда.

Новые требования к качеству слоев ТСО привели к необходимости отказа от использования металлических мишеней и сопутствующих им труднопроизводимых реактивных методов синтеза, в пользу керамических мишеней с химическим составом, близким к составу синтезируемых слоев.

Технологии синтеза керамических распыляемых мишеней, используемые в настоящее время можно условно разделить на две группы:

1. Традиционные технологии спекания предварительно компактированных материалов.
2. Одностадийные технологии, в которых компактирование и спекание происходит в едином цикле.

Для предварительного компактирования порошковых смесей применяются различные методы прессования и литья:

1. Одноосное полусухое прессование гранулированных порошковых смесей исходных компонентов в металлических пресс-формах
2. Холодное изостатическое прессование (CIP – cold isostatic press)
3. Шликерное литье в пористые формы
4. Термопластическое формование в литейных машинах.

Спекание компактированных материалов проводится в атмосферных, вакуумных и газостатических электропечах сопротивления, а также в установках прямого и косвенного СВЧ нагрева.

К одностадийным технологиям относятся технологии горячего изостатического и одноосного прессования в заданной атмосфере, искрового плазменного спекания (т.н. SPS - Spark Plasma Sintering), газопламенного и плазменного нанесения керамических материалов.

Следует отметить, что в связи с высокой коммерческой значимостью этих работ число публикаций в данной области существенно меньше числа публикаций, посвященных изучению характеристик слоев ТСО.

В [102] изложены общие теоретические принципы формирования керамических материалов из совокупности дисперсных частиц. При этом выделены следующие основные стадии процесса формирования керамических материалов:

1. Взаимное припекание компонентов исходной смеси порошков, приводящее к увеличению площади контактов между ними и сближение их центров.
2. Спекание двухфазной системы, образованной фазой вещества и фазой «пустоты» на стадии, предшествующей формированию замкнутых пор.
3. «Залечивание» замкнутых пор, по механизму Френкеля – Пинеса.

Классические технологические аспекты формирования керамических материалов изложены в [103].

Большинство исследований, направленных на увеличение плотности мишеней ТСО, относится к материалу ИТО. Кинетика спекания керамики определяется фазовым и гранулометрическим составом пресс-порошков,

плотностью исходных прессовок (т.н. green body), а так же атмосферными условиями и температурными режимами спекания. Так в [104] показано, что отжиг прессовок ИТО в атмосфере с содержанием кислорода от 1 до 10 атм. способствует получению керамики плотностью свыше 99 % от теоретической плотности. В патенте [105] заявлены мишени ИТО с содержанием кислорода на уровне 15,5-17 вес.% и удельным сопротивлением не более 2×10^{-4} Ом·см. Удельная поверхность исходных смесей порошков $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ составляла около $20 \text{ м}^2/\text{г}$, а средние размеры частиц менее 1 мкм. В патенте показано, что для получения высокой конечной плотности мишеней плотность исходных прессовок должна быть не ниже 45 % от теоретической. Заявляемые условия спекания: температура 1400-1600 °С, содержание кислорода в атмосфере 20-100 %. Указывается, что снижение пористости мишеней повышает стабильность состава потока реагентов в процессе распыления и способствует подавлению процесса образования наростов (nodules) в зоне эрозии.

В [106,107] представлены результаты синтеза мишеней AZO путем спекания компактов, полученных методом литья шликера в пористые гипсовые формы. Оптимальный выбор дефлокулянтов и связующих органических добавок обеспечил авторам возможность достижения высокой плотности и прочности исходных компактов. При последующем атмосферном отжиге были получены мишени плотностью порядка 99,7 % от теоретической плотности.

В 1995 г. Компания Asahi Glass Company, Ltd. (Япония) получила патент USA на материал для формирования прозрачных электродов на основе оксида цинка, содержащего от 0.5 до 12 атомных процентов галлия [108]. Показана зависимость характеристик слоев от состава и характеристик мишеней.

В [109] предложен метод подготовки пресс-порошков $\text{ZnO}:\text{Al}$ путем предварительного спекания смеси порошков оксида цинка и соединений алюминия в количестве от 0.5 до 5 мольных % от общего количества смеси в присутствии углерода, что позволяет вести процесс в восстановительной среде. Такая технология подготовки пресс-порошков получила широкое

распространение благодаря высокой однородности распределения легирующих компонентов по объему керамики.

В [110] предложен способ синтеза керамических мишеней на основе оксида цинка легированного галлием, содержащим дополнительно не менее 0,2весовых% диоксида циркония или оксида алюминия для увеличения плотности и проводимости. Удельное сопротивление полученных мишеней находится на уровне 3×10^{-3} Ом·см, а плотность – не менее $5,45$ г/см³. В примерах конкретного исполнения показано, что отжиг в открытой атмосфере при 1500 °С спрессованных смесей, содержащих около 100 ppm ZrO_2 , позволяет достичь плотности около $5,63$ г/см³.

Исследованию влияния примесей на процесс спекания керамики посвящено большое число работ. Так, в работе [111] изучено влияние содержания Si в керамике ZnO на процесс спекания и структуру керамики. Показано, что с ростом уровня легирования кремнием происходит подавление роста зерен и замедление процессов спекания. При содержании кремния от 4 до 6 весовых % размер зерен практически не меняется в процессе длительных (до 10 часов) отжигов при высоких температурах (1300 °С). Замедление процесса роста зерен авторы объясняют сегрегацией примеси и образованием на границах зерен самостоятельной барьерной фазы на основе Zn-Si-O, препятствующей процессам диффузии.

Изучению влияния кремния на процесс роста зерен посвящена также работа [112]. Показано, что увеличение содержания кремния приводит к подавлению процессов роста зерен и спекания керамики. При этом, увеличение содержания кремния от 2 до 3 вес.% приводит к резкому снижению плотности керамики. Выполненные расчеты показали, что изменение размеров зерен в зависимости от времени спекания и температуры описывается кинетическим уравнением:

$$\log (G^n/t) = [\log K_0 - 0,434 (Q/RT)],$$

где G – средний размер зерен за время t , K_0 – константа, Q – кажущаяся энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Показано, что величина кажущейся энергии активации при содержании 1 вес.% Si составляет 486 кJ/mol, а при содержании кремния на уровне 2, 3 и 4 % резко возрастают до 840, 900 и 935 кJ/mol, соответственно.

Полученные результаты связаны с формированием на границах зерен фазы шпинели Zn_2SiO_4 , которая препятствует диффузии катионов Zn^{2+} , замедляя этим процесс спекания.

В связи с большим прикладным интересом к мишеням AZO, ряд работ был посвящен исследованию процессов спекания и изучению состава фаз на межзеренных границах в керамике AZO. Так, в [113] исследовано влияние содержания алюминия в решетке ZnO и состава атмосферы при отжиге керамики на структуру, плотность и электрические характеристики мишеней AZO. Показано, что увеличение уровня легирования алюминием от 0 до 5 ат. % приводит к снижению плотности с 5,62 г/см³ до 5,27 г/см³. При увеличении содержания алюминия выше 2 % скорость спада плотности значительно возрастает. Примечательно, что скорость спада плотности значительно снижается при отжиге керамики в атмосфере Ar – CO. Авторы полагают, что снижение плотности при увеличении уровня легирования обусловлено формированием на межзеренной границе самостоятельной фазы $ZnAl_2O_4$.

Представляет интерес порог уровня легирования, приводящий к формированию фазы шпинели на МЗГ. В работе [114] показано, что фаза шпинели наблюдается в образцах содержащих более 2 % алюминия. Авторы также предложили новый двухстадийный метод получения плотной керамики AZO с различным уровнем содержания примеси, по которому на первом этапе, при 900 °C спекание проводится под небольшим (до 2 МПа) одноосным давлением. Окончательное спекание проводится при 1300 °C без приложения внешнего давления. Такая методика способствует снижению пористости и повышению плотности на 10 % по сравнению с одностадийным спеканием при той же температуре.

В работе [115] на основании исследований XRD керамик AZO с различным содержанием алюминия, синтезированных при 1400 °С показано, что фаза шпинели не обнаруживается при 0,25 % Al и обнаруживается при 1 %.

Одним из путей увеличения плотности керамических мишеней является снижение вероятности образования высокотемпературных шпинельных фаз на границах зерен. В [116] предложен новый метод двухстадийного горячего прессования, при котором на первом этапе спекание протекает при температуре 1050 °С, когда вероятность формирования барьерных слоев $ZnAl_2O_4$ на межзеренных границах мала. Следует также отметить, что при этой температуре минимизируется плотность изолированных пор. Дальнейшее горячее прессование проводится при температуре 1150 °С. Давление прессования на всех этапах - 35 МПа.

По мнению авторов, при синтезе керамики AZO методом горячего прессования, плотность, микроструктура и электрические свойства керамики определяются температурой, давлением и длительностью прессования. Причем плотность в большей степени зависит от температуры и давления, в то время как микроструктура и электрические характеристики - от длительности процесса.

В [117] проведены сравнительные исследования кинетики спекания, микроструктуры и электрических характеристик керамических мишеней нелегированного ZnO и AZO, с 2 вес.% Al_2O_3 . В данной работе предварительное компактирование образцов проводилось методом шликерного литья с последующим холодным изостатическим допрессовыванием полученных отливок. Плотность полученных прессовок составляла около 0,625 от теоретической плотности керамики. Спекание прессовок показало, что до температуры 1200 °С плотность керамики из нелегированного ZnO превышает плотность AZO. При дальнейшем росте температуры спекания плотность керамики AZO монотонно растет и достигает значения 98,8 % от теоретической плотности при 1500 °С, в то время как плотность керамики ZnO в диапазоне температур спекания 1000 ÷ 1500 °С сохраняет величину около 95,4 %. В статье также акцентируется внимание на взаимосвязи электрических характеристик

мишеней AZO и прозрачных проводящих слоев полученных при их магнетронном распылении.

Относительно новым методом синтеза керамических мишеней является спекание компактированных материалов в поле СВЧ [118-120]. К несомненным достоинствам метода можно отнести существенное снижение времени спекания и улучшение микроструктуры керамики. Однако сложность получения однородного поля в большом объеме и связанные с этим значительные температурные градиенты затрудняют использование СВЧ методов для промышленного синтеза мишеней.

В последнее время также интенсивно развивается перспективное направление исследований, связанное с синтезом мишеней TCO методом искрового плазменного спекания (SPS) [121-123]. Принципиальным отличием искрового плазменного спекания является возможность эффективного управления микроструктурой, составом и свойствами синтезируемых материалов. Искровой плазменный синтез характеризуется минимальной длительностью высокотемпературной фазы технологического цикла (от 1 до 10 мин.) и существенным снижением интегральной температуры синтеза, что способствует ингибированию процесса роста зерен. Кроме того пропускание через синтезируемый материал мощных униполярных и биполярных токовых импульсов способствует активации твердофазных и газофазных микроплазменных физико-химических реакций.

1.6 Выводы по главе 1

Значительная часть работ, посвященных исследованию процессов формирования, электрических и оптических свойств прозрачных проводящих

слоев на основе оксида цинка, ориентирована на создание альтернативного материала TCO для формирования прозрачных электродов систем отображения информации.

Формирование слоев оксида цинка может протекать как в равновесных условиях (высокотемпературный газофазный синтез: CVD, MOCVD, ALD), так и в условиях, далеких от равновесных (низкотемпературное магнетронное осаждение). Особый интерес представляет исследование процессов формирования, структуры и свойств поликристаллических тонкопленочных слоев, формируемых в условиях, далеких от равновесных.

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие ключевые выводы:

1. Проводимость слоев оксида цинка, легированного элементами III группы периодической системы, обусловлена как вводимой донорной примесью, так и собственными дефектами: кислородными вакансиями и междоузельным цинком. Слои AZO и GZO с оптимальными уровнями легирования 2 и 3 ат.%, соответственно, характеризуются высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне спектра ($T_{cp} \geq 90\%$) и низким удельным сопротивлением ($\rho \leq 5 \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Отжиг слоев в открытой атмосфере, при температурах выше 200°C , приводит к снижению дефицита кислорода в слоях, уменьшению числа донорных центров и росту удельного сопротивления слоев. При этом остается недостаточно изученным вопрос о влиянии структуры поликристаллических прозрачных проводящих слоев на основе ZnO на их электрические и оптические характеристики.

2. Прозрачные проводящие слои на основе ZnO, синтезированные методами dc магнетронного распыления, имеют преимущественную ориентацию (002)ZnO и столбчатую структуру. При этом высокая удельная поверхность межзеренных границ поликристаллических слоев приводит к существенному влиянию процессов адсорбции - десорбции кислорода на поверхности зерен на электрические и люминесцентные характеристики слоев. Результаты статистического моделирования методом Монте-Карло процессов

формирования слоев ZnO, в условиях, далеких от равновесных, показывают, что формирование столбчатой структуры слоев обусловлено малой длиной миграции осаждаемых атомов на поверхности роста. Поэтому для улучшения структуры и характеристик слоев TCO, синтезированных методом магнетронного распыления, становится актуальным поиск низкотемпературных методов увеличения подвижности осаждаемых атомов на поверхности роста.

3. Большой объем работ посвящен изучению влияния состава потока реагентов на структуру и характеристики слоев. Показано, в частности, что увеличение парциального давления кислорода в атмосфере в процессе роста приводит к снижению собственных дефектов в слоях. Однако практически не исследовано влияние содержания избыточного цинка в составе потока реагентов на структуру и свойства слоев.

4. Состав потока реагентов при магнетронном распылении в значительной степени определяется составом и стехиометрией распыляемых мишеней. Ключевым процессом, определяющим конечный состав и стехиометрию мишеней, является процесс спекания. Способы спекания мишеней TCO различного состава представлены в ряде зарубежных патентов, приведенных в настоящей главе. В то же время в открытой печати практически нет данных по трансформации состава и стехиометрии мишеней в процессе спекания.

Проведенный анализ показывает целесообразность проведения комплексных исследований по двум взаимосвязанным направлениям:

1. Исследование кинетики спекания, структуры и свойств мишеней ZnO с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси.
2. Исследование влияния состава и стехиометрии распыляемых мишеней, а также условий синтеза на структуру, электрические и оптические свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

2.1 Описание экспериментального оборудования и методик

Процесс синтеза керамических мишеней состоит из нескольких ключевых этапов:

- подготовка порошковых смесей исходных компонентов (пресс-порошков);
- компактирование;
- спекание;
- финишная размерная обработка.

В данной работе для подготовки пресс-порошков была использована лабораторная шаровая мельница с мелющими телами из стабилизированного диоксида циркония, позволяющая проведение смешивания и механохимической активации в инертной и окислительной атмосфере при температуре до 50 °С.

В связи с тем, что исследования были посвящены процессам формирования керамических материалов на основе ZnO с различным химическим и фазовым составом, в данной работе были использованы различные методы подготовки исходных смесей. Описание использованных методик приведено ниже.

При внесении в состав смеси легирующих примесей в виде порошков оксидов, например при синтезе керамических мишеней ZnO:Al (AZO), предварительно взвешенные, сухие компоненты смеси закладывались в смеситель и обрабатывались в открытой атмосфере или в инертном газе, в зависимости от заданных условий эксперимента. Количество шаров, скорость вращения барабана и продолжительность процесса оптимизировались в ходе выполнения работ. По окончании процесса сухого смешивания в полученную смесь вносилось расчетное

количество дистиллированной воды (до 12 % от веса сухой смеси) в качестве связки.

При подготовке исходных смесей для синтеза керамики ZnO:Ga (GZO), примесь вносилась в виде расплавленного металла. Смесь порошка оксида цинка и металлического галлия в требуемых пропорциях помещалась в шаровой смеситель с подогревом. Механохимическая обработка такой смеси при температуре выше температуры плавления галлия ($T_{пл} = 29,8 \text{ }^\circ\text{C}$), обеспечивало равномерное распределение галлия по поверхности частиц ZnO и, при последующем спекании, высокую однородность распределения легирующей примеси по объему керамики.

Компактирование пресс-порошков проводилось методом одноосного двухстороннего полусухого прессования в вакуумируемых стальных прессформах. Для прессования использовался гидравлический пресс П-50 (ПО «ТОЧМАШПРИБОР», г. Армавир). Давление прессования варьировалось в створе от 30 до 100 МПа.

Сушка прессовок с удалением технологических связок проводилось в сушильном шкафу SNOL 67/350 («UTENOS ELEKTROTEKHNIKA», Литва). Режим сушки оптимизировался по температуре и длительности для предотвращения образования трещин и расслоений.

Для спекания полученных прессовок использовались высокотемпературные электрические печи: атмосферная СНОЛ 12/16 (ООО «ТЕХНОТЕРМ», Москва) и вакуумная СНВЭ 1.3.1/16 (НПП «МосЗЭТО», Москва). Измерение плотности полученных керамик проводилось методом гидростатического взвешивания на весах серии Adventurer фирмы OHAUS Corp.

Известно, что полоса люминесцентного излучения, с максимумом в области $h\nu = 2,4 \text{ эВ}$, обусловлена формированием в решетке ZnO кислородных вакансий [124], а уменьшение отношения интенсивности ультрафиолетового краевого излучения УФЛ ($\lambda = 380 \text{ нм}$) к интенсивности полосы «зеленой» люминесценции ЗЛ ($\lambda = 520 \text{ нм}$), регистрируется при увеличении степени отклонения от стехиометрии [125]. Поэтому, для изучения процессов десорбции

кислорода с поверхности зерен была задействована методика, основанная на измерении изменения соотношения УФЛ/ЗЛ, в зависимости от состава керамики и температуры спекания. Люминесцентные исследования выполнены при возбуждении азотным лазером ЛГИ 21 ($\lambda = 337$ нм), регистрация осуществлялась с использованием спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-23.

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования проводились на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ (Япония).

Заключительными операциями при подготовке мишеней являлись размерная обработка синтезированных керамик, ультразвуковая очистка поверхности и финишная обработка в плазме тлеющего разряда.

2.2 Спекание компактированных порошков нелегированного ZnO

Ключевым процессом, в значительной степени определяющим конечный состав, стехиометрию и свойства мишеней, является процесс спекания.

Процесс спекания оксида цинка с его высокой склонностью к отклонению от стехиометрии, имеет существенные индивидуальные особенности. Известно, что относительно низкая температура спекания оксида цинка обусловлена невысокой (-35 ккал / моль) энергией активации переноса сверхстехиометрического цинка [126,127]. Поэтому, для разработки эффективных методов синтеза керамических мишеней на основе ZnO необходимо комплексное исследование состава и структуры поверхности зерен оксида цинка, в широком интервале температур спекания [116,128].

В настоящей работе исследованы кинетика спекания, а также трансформация кристаллической структуры, электрической проводимости и излучательных характеристик керамики ZnO в процессе спекания в интервале

температур от 200 °С до 1400 °С [129]. Синтез керамики ZnO производился путем одноосного полусухого прессования порошка оксида цинка и последующего спекания полученных прессовок в открытой атмосфере при различных температурах от 200 °С до 1400 °С с шагом в 100 °С. Влажность порошка ZnO составляла 10 %, а давление прессования – 50 МПа. Скорость нагрева и длительность отжига составляли 100 °С/час и 2 часа соответственно. Кинетика усадки, потери массы и роста размеров зерен приведены на рисунке 1(a). В процессе роста температуры до 600 °С наблюдается значительная потеря массы без заметного изменения плотности спекаемого материала (рисунк 1a). Мы полагаем, что в этом температурном диапазоне происходит удаление из объема прессовки свободной и связанной воды, а также начинается процесс термодесорбции с поверхности зерен кислорода. В диапазоне температур 600 °С ÷ 900 °С наблюдается интенсивное уплотнение прессовки, сопровождающееся незначительной потерей массы и интенсивным ростом зерен.

На участке 900 °С ÷ 1100 °С потеря массы не наблюдается. На этом этапе усадка керамики практически заканчивается, но продолжается интенсивный рост зерен.

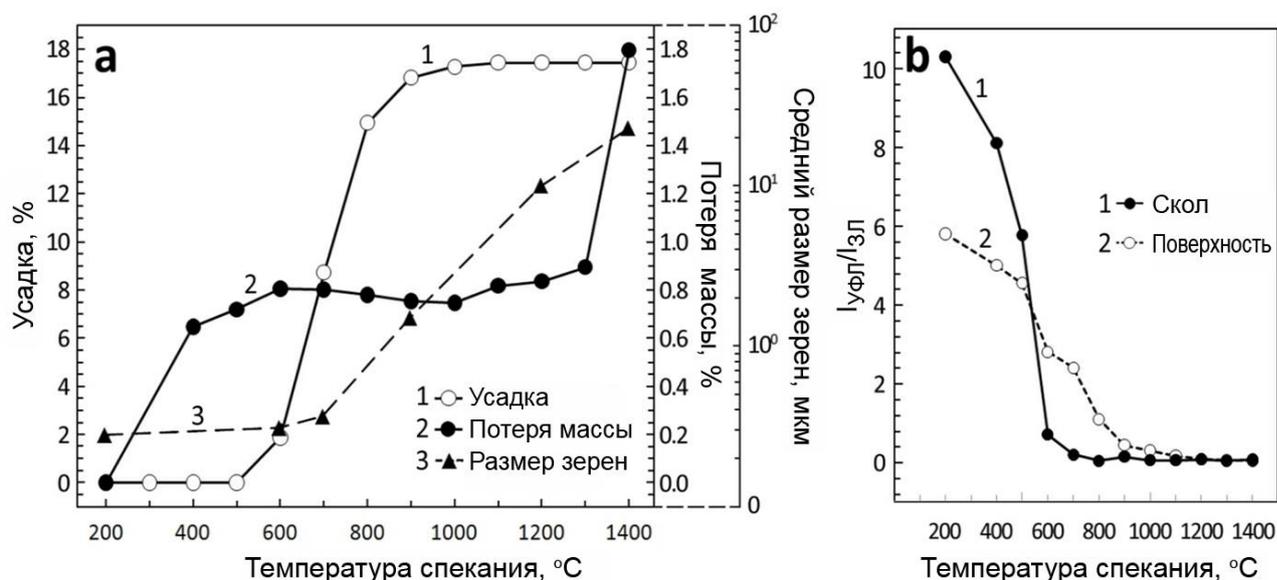


Рисунок 1 – Изменение усадки, потери массы и размера зерен (a) и отношения интенсивности УФЛ/ЗЛ поверхности и скола образцов ZnO (b), в зависимости от температуры спекания

Увеличение температуры до 1200 °С и выше приводит к энергичному разложению ZnO, что сопровождается нарастающей, с ростом температуры спекания, потерей массы.

Зависимость отношения интенсивностей УФЛ/ЗЛ для поверхности образцов и внутренних сколов от температуры спекания приведена на рисунке 1b. При температуре спекания 200 °С величина отношения УФЛ/ЗЛ для внутренней области существенно выше, чем для поверхности. Далее величина отношения УФЛ/ЗЛ для скола интенсивно падает до 600 °С и затем входит в насыщение при 900 °С. Величина УФЛ/ЗЛ для поверхности плавно уменьшается во всем диапазоне температур. Различия в соотношении УФЛ/ЗЛ для скола и для поверхности компактированного материала при 200 °С на рисунке 1(b) обусловлены задержкой в процессе установления равновесного состава атмосферы в квазизамкнутом объеме компактированного материала. Выполненные исследования показывают, что исходным процессом, ответственным за низкотемпературное спекание керамики является начало формирования дефицита кислорода на поверхности зерен при температурах выше 200 °С.

Были также выполнены рентгеноструктурные исследования образцов керамики ZnO, синтезированных при различной температуре. На рисунке 2 показана зависимость интенсивности (а) и полуширины (b) рефлекса (101) ZnO от температуры спекания.

Отдельными полыми кружками показаны положения точек после дополнительного отжига при фиксированной температуре в течение 40 часов

Сложный характер кривых с несколькими локальными экстремумами говорит о наличии нескольких конкурирующих процессов, превалирующих в том или ином температурном диапазоне.

Рост структурного совершенства в температурном диапазоне 200 °С ÷ 700 °С может быть обусловлен тем, что превалирующим является процесс термического отжига внутренних дефектов зерен.

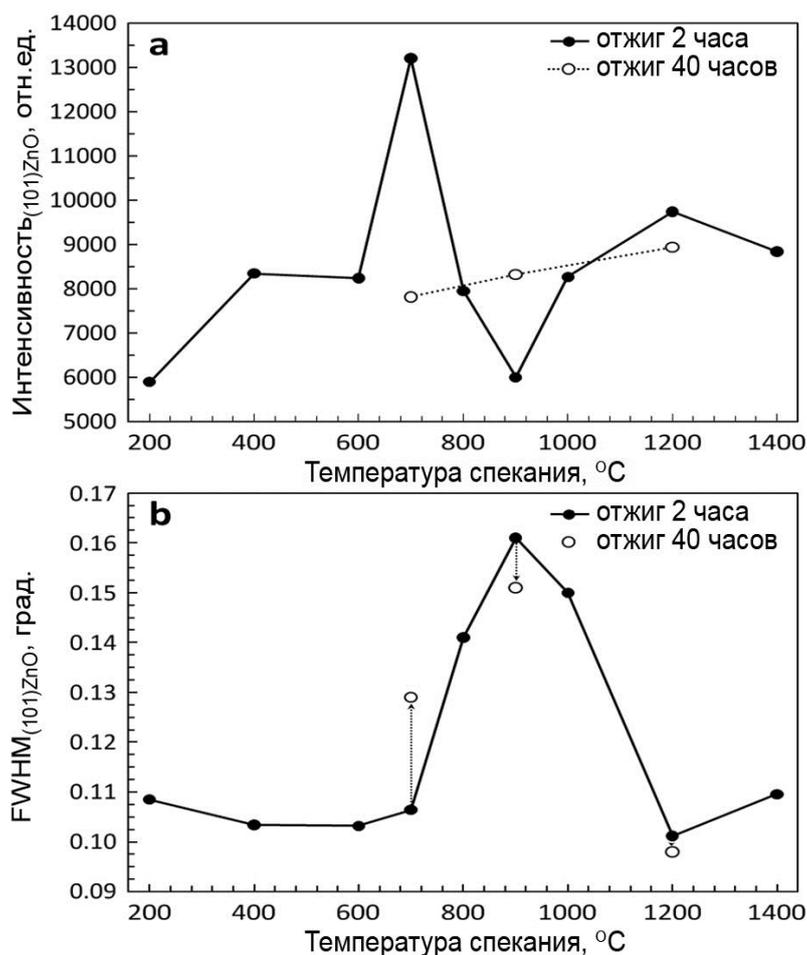


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности (а) и полуширины (б) рефлекса (101) ZnO от температуры спекания

Снижение интенсивности рефлекса (101) ZnO в диапазоне 700 °C ÷ 900 °C обусловлено ростом дефицита кислорода и, следовательно, степени разупорядочения в приповерхностных слоях зерен.

В диапазоне 900 °C ÷ 1200 °C рост интенсивности рефлекса обусловлен ростом размеров зерен.

Снижение кристаллического совершенства в диапазоне температур 1200 °C ÷ 1400 °C обусловлено интенсивным разложением решетки ZnO с внедрением атомов цинка в междоузлия решетки.

Однако при длительном (40 часов) отжиге, при фиксированной температуре, эти экстремумы нивелируются, но сохраняется небольшой тренд на рост интенсивности рефлекса, с ростом температуры спекания.

Такие изменения в поведении кривых могут быть связаны с тем, что с ростом длительности спекания при 700 °C процесс термического отжига

внутренних дефектов кристаллитов входит в насыщение раньше процесса формирования на поверхности зерен нестехиометричной фазы ZnO_{1-x} , а при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс уплотнения керамики – раньше процесса роста зерен.

При увеличении температуры спекания до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается некоторое снижение интенсивности рефлекса. При этом также фиксируется снижение плотности с 5.58 г/см^3 для керамик, синтезированных при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 5.41 г/см^3 – для керамик, синтезированных при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это обусловлено началом интенсивного разложения оксида цинка, при котором часть атомов цинка встраивается в междоузлия решетки, а кислород формирует в объеме керамики закрытые поры.

Для выяснения механизма формирования собственных дефектов в процессе спекания были измерены сопротивления образцов керамики нелегированного ZnO , размерами $30\text{ мм} \times 5\text{ мм} \times 5\text{ мм}$, синтезированных в температурном диапазоне $700\text{ }^{\circ}\text{C} \div 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3а).

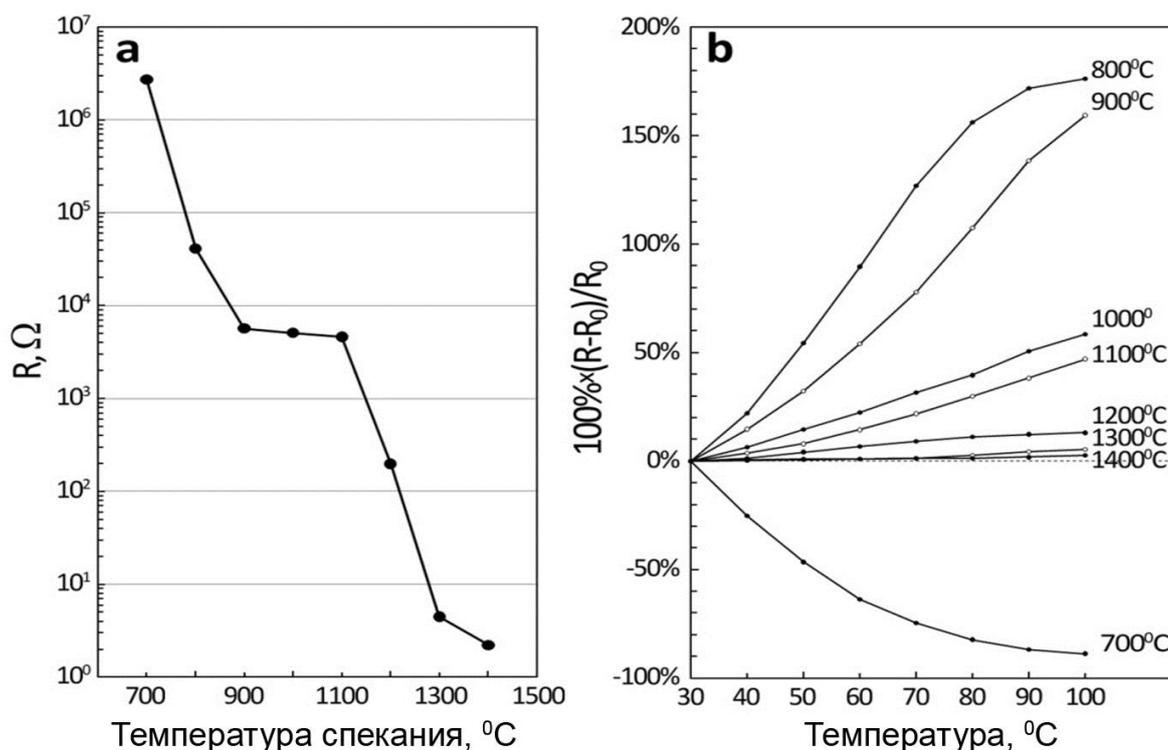


Рисунок 3 – Электрическое сопротивление (а) и температурная зависимость сопротивления (б) образцов керамики ZnO , синтезированных при различной температуре

Кривая содержит три характерных области: до 900 °С наблюдается резкое снижение сопротивления на два порядка, в диапазоне 900 °С ÷ 1100 °С сопротивление снижается незначительно, а при дальнейшем росте температуры сопротивление опять резко снижается на три порядка величины и достигает минимального значения при 1400 °С. Эти результаты находятся в хорошем согласии с результатами рентгеноструктурного анализа приведенными на рисунке 1а (размеры зерен) и рисунке 2. Снижение сопротивления в интервале температур 700 °С ÷ 900 °С обусловлено ростом кислородных вакансий на поверхности зерен и уплотнением керамики. Эти оба процесса практически приходят в насыщение при 900 °С и дальнейшее незначительное снижение сопротивления, при увеличении температуры спекания до 1100 °С связано, в основном, с ростом размера зерен. Дальнейшее резкое снижение сопротивления с ростом температуры спекания связано с формированием в решетке собственных дефектов за счет внедрения междоузельного цинка.

Исследование температурной зависимости сопротивления показали, что для образцов синтезированных при температуре 700 °С эта зависимость носит полупроводниковый характер и меняется на металлический – при 800 °С и выше (рисунок 3b). Эти данные свидетельствуют о росте концентрации собственных дефектов с ростом температуры спекания керамики.

Проведенные исследования дают основание предполагать, что процесс спекания керамики нелегированного ZnO происходит в следующем порядке:

Процесс спекания компактированного оксида цинка начинается с удаления из объема прессовки свободной и химически связанной воды, адсорбированных и хемосорбированных газов. При температуре выше 200 °С начинается термодесорбция кислорода с поверхности зерен. В результате на поверхности зерен образуется обедненный кислородом поверхностный слой ZnO_{1-x} .

В процессе роста температуры в порах формируется равновесное для данной температуры избыточное давление паров цинка и кислорода. Это приводит к формированию градиента концентрации кислорода и паров цинка из

внутреннего объема образцов к окружающей открытой атмосфере. Однако, коэффициент диффузии паров цинка значительно ниже коэффициента диффузии кислорода, поэтому во внутреннем объеме прессовки происходит смещение равновесия, в сторону увеличения содержания цинка. Это, в свою очередь, приводит к дополнительному увеличению дефицита кислорода в поверхностных слоях зерен.

Возрастание дефицита кислорода снижает температуру плавления поверхностной фазы ZnO_{1-x} , что способствует росту коэффициента взаимодиффузии материалов зерен и эффективному уплотнению системы.

2.3 Исследование процессов спекания керамики AZO

В настоящем разделе приведены результаты исследования процессов спекания и керамики оксида цинка, легированного алюминием (AZO), с различным (от 1 до 10 ат.%) уровнем содержания легирующей примеси.

Процессы спекания керамических материалов на основе ZnO в значительной степени зависят от состава и концентрации легирующих компонентов, их растворимости в ZnO, от состава фаз, формирующихся на межзеренных границах (МЗГ) в ходе синтеза. Так, изучение условий спекания керамики AZO показывает существенную зависимость кинетики спекания от уровня содержания алюминия [130]. Это связано с тем, что растворимость алюминия в ZnO не превышает 1 ат.%, причем избыточное количество алюминия формирует на межзеренных границах фазу шпинели $ZnAl_2O_4$, препятствующую процессу взаимодиффузии компонентов [131-134].

Керамика AZO была синтезирована по следующей технологии.

Для приготовления исходной смеси расчетные количества порошков оксида цинка и гамма - оксида алюминия загружались в шаровую мельницу и подвергались механической обработке в течение 5 часов. Соотношение масс шаров и порошка составляло 4:1. В качестве связующего в состав смеси вносилась дистиллированная вода из расчета 150 мл. на 1кг сухого порошка, после чего проводилась грануляция смеси. Конечная влажность гранулированных пресс-порошков составляла 10%.

Компактирование порошков проводилось путем одноосного гидравлического прессования при давлении 50 МПа. Спекание керамики проводилось в атмосферной муфельной печи при температуре 1400 °С в течение 2 часов. Скорость выхода температуры на рабочий режим составляла 100 градусов в час. Результаты спекания показали, что плотность керамики AZO сильно зависит от уровня содержания алюминия. График зависимости плотности керамики AZO от уровня содержания легирующей примеси приведен на рисунке 4.

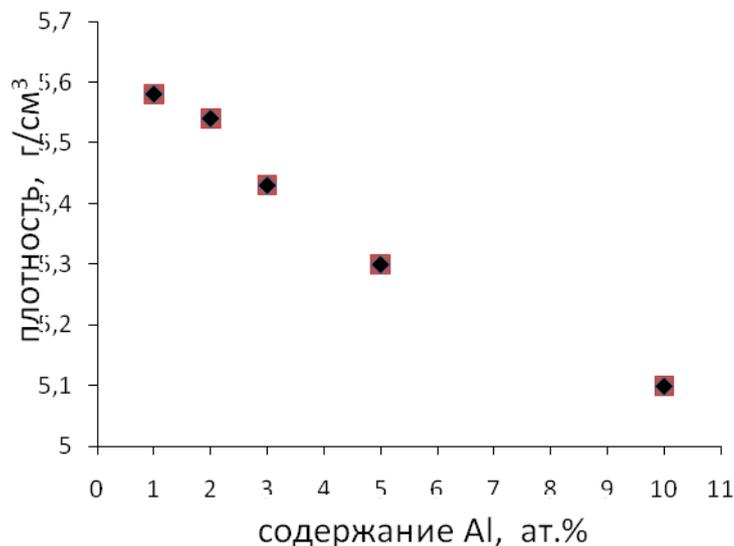


Рисунок 4 – График зависимости плотности керамики AZO, синтезированной при 1400 °С, от уровня содержания легирующей примеси

Одним из ключевых требований к мишеням является однородность состава. Классическая технология предполагает внесение легирующей примеси в виде порошка оксида. Однако высокодисперсные порошки оксидов Al и Ga, ввиду их

высокой гигроскопичности, имеют склонность к формированию прочных агрегатов, что приводит к локализации примеси в виде самостоятельной фазы и препятствует равномерному, на атомном уровне, распределению примеси в керамике. При этом также снижается и плотность керамики. На рисунке 5 представлены микрофотографии скола керамики AZO содержащей 5 ат.% Al.

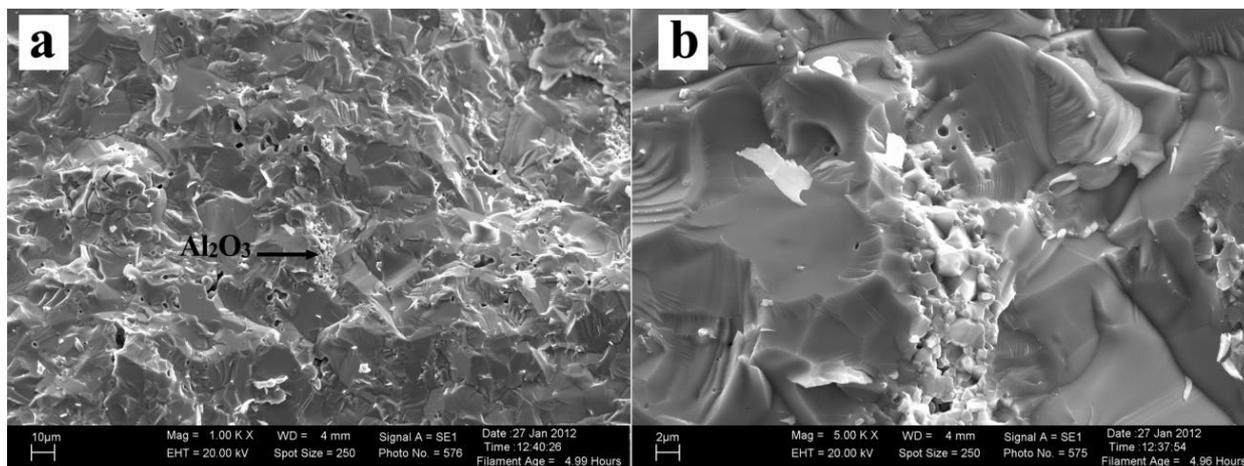


Рисунок 5 – Микрофотографии скола керамики AZO с 5 ат.% Al, синтезированной при 1400 °С, при различном увеличении: (a)1000х, (b) 5000х

Можно видеть, что, при внесении примеси, в виде порошка оксида, значительная часть Al_2O_3 остается в керамике в самостоятельной фазе в виде агломератов и препятствует эффективному уплотнению керамики. Это обусловлено высокой энтальпией образования Al_2O_3 (–1675,7 кДж/моль) и, как следствие, низким коэффициентом диффузии Al в решетку ZnO.

Согласно литературным данным, [133] предельная растворимость Al в ZnO не превышает 1 %, поэтому отжиг не может обеспечить равномерное распределение алюминия по объему керамики.

Более того, в результате диффузии цинка в решетку Al_2O_3 на межзеренных границах происходит формирование фазы высокотемпературной шпинели $ZnAl_2O_4$, что существенно затрудняет дальнейшую диффузию атомов алюминия в решетку ZnO.

Данные рентгенофазового анализа образцов керамики с содержанием алюминия от 1 до 10 % приведены на рисунке 6.

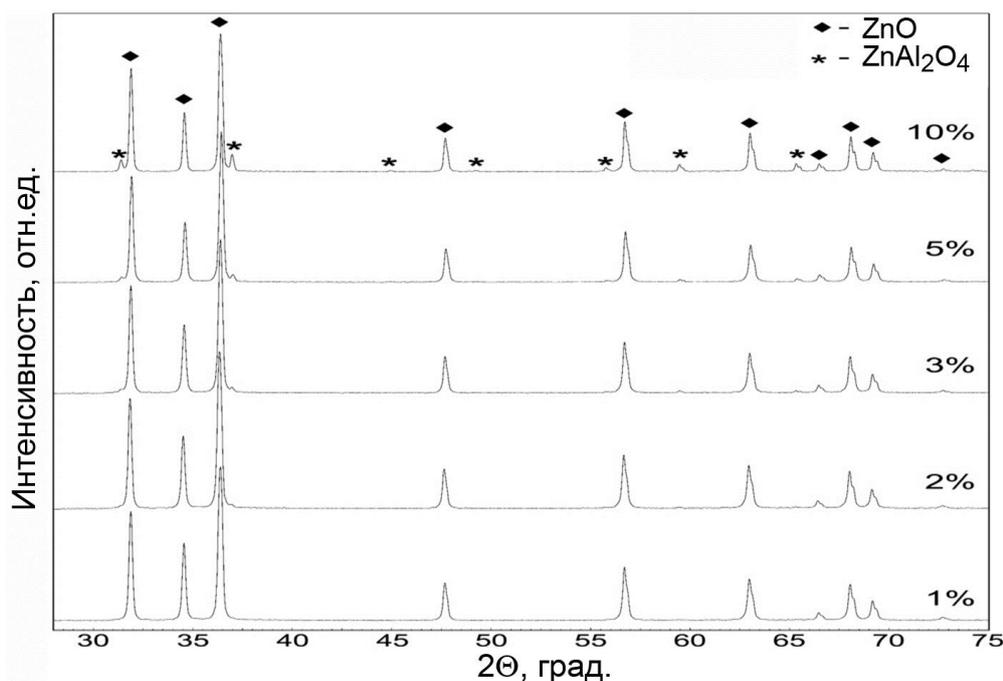


Рисунок 6 – Дифрактограммы керамик AZO с различным уровнем легирования.

Первые признаки зарождения фазы шпинели ZnAl₂O₄ обнаруживаются при 2 ат.% примеси и интенсивность рефлексов фазы шпинели растет с ростом уровня содержания Al.

2.4 Исследование процессов спекания керамики GZO

В настоящем разделе изложены результаты исследования процессов спекания керамики ZnO:Ga (GZO) с различным уровнем содержания галлия.

Разработка методов внесения галлия. В предыдущем параграфе было показано, что спекание компактированных смесей порошков ZnO - Al₂O₃ не обеспечивает равномерного легирования. В результате на МЗГ формируются фазы с большим содержанием легирующей примеси (Al₂O₃, ZnAl₂O₄), препятствующие равномерному распределению примеси и эффективному

уплотнению керамики. Наличие локальных высокоомных включений снижает стабильность горения магнетронного разряда и снижает структурное совершенство синтезируемых слоев. В настоящей работе для подготовки исходных смесей GZO была разработана технология внесения примеси в виде расплавленного металла. Известно, что при температуре, выше температуры плавления ($29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), металлический галлий смачивает поверхность большинства оксидов металлов, в том числе и ZnO. Механохимическая активация смеси, состоящей из порошка оксида цинка и металлического галлия, обеспечивает равномерное распределение легирующего компонента по поверхности частиц ZnO и существенно снижает время диффузии галлия [135, 136]. Такой способ внесения примеси способствует формированию однородной керамики без локальных фаз (рисунок 7).

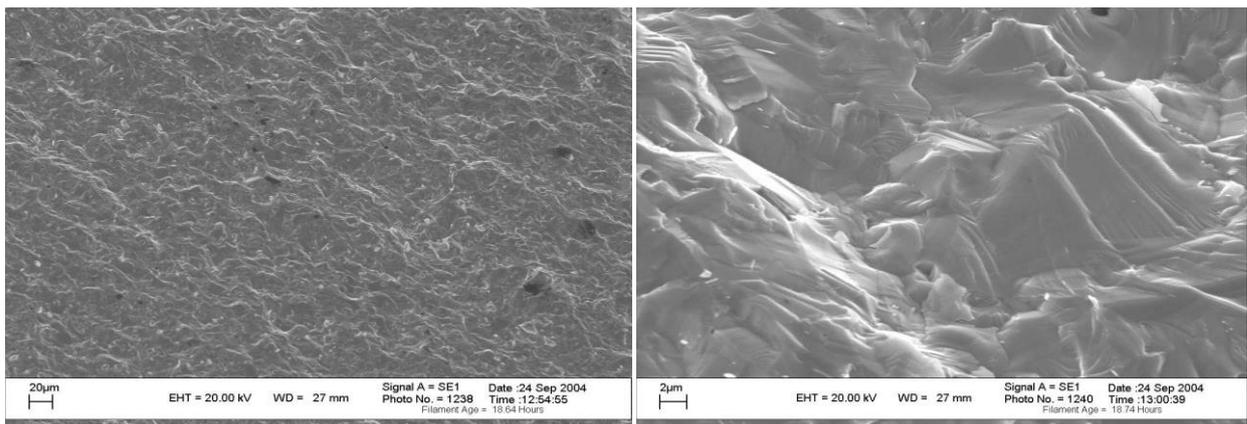


Рисунок 7 – Микрофотографии скола керамики GZO с 3 ат.% Ga, синтезированной при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, при различном увеличении: (a) $\times 1000$, (b) $\times 5000$

Исследование механизмов спекания керамики GZO. Выше, на примере керамики AZO, было показано, что уровень содержания легирующей примеси может существенным образом менять условия спекания керамики. Это связано с тем, что при уровнях легирования ниже уровня предельной растворимости, вся примесь находится в составе частиц оксида цинка. При превышении уровня предельной растворимости избыточная часть примеси формирует на межзеренных границах новые фазы, влияющие на процессы взаимодиффузии компонентов и, как результат, на плотность керамики.

Для изучения поведения галлия на МЗГ были исследованы образцы керамики GZO с большим содержанием галлия (5 ат.%) [137]. При подготовке исходных смесей была задействована технология внесения примеси в виде металла. Синтез керамики производился путем спекания прессовок в открытой атмосфере при температурах до 1400 °С.

Результаты рентгенофазового анализа образцов, синтезированных в диапазоне температур 300 °С ÷ 1400 °С показаны на рисунке 8.

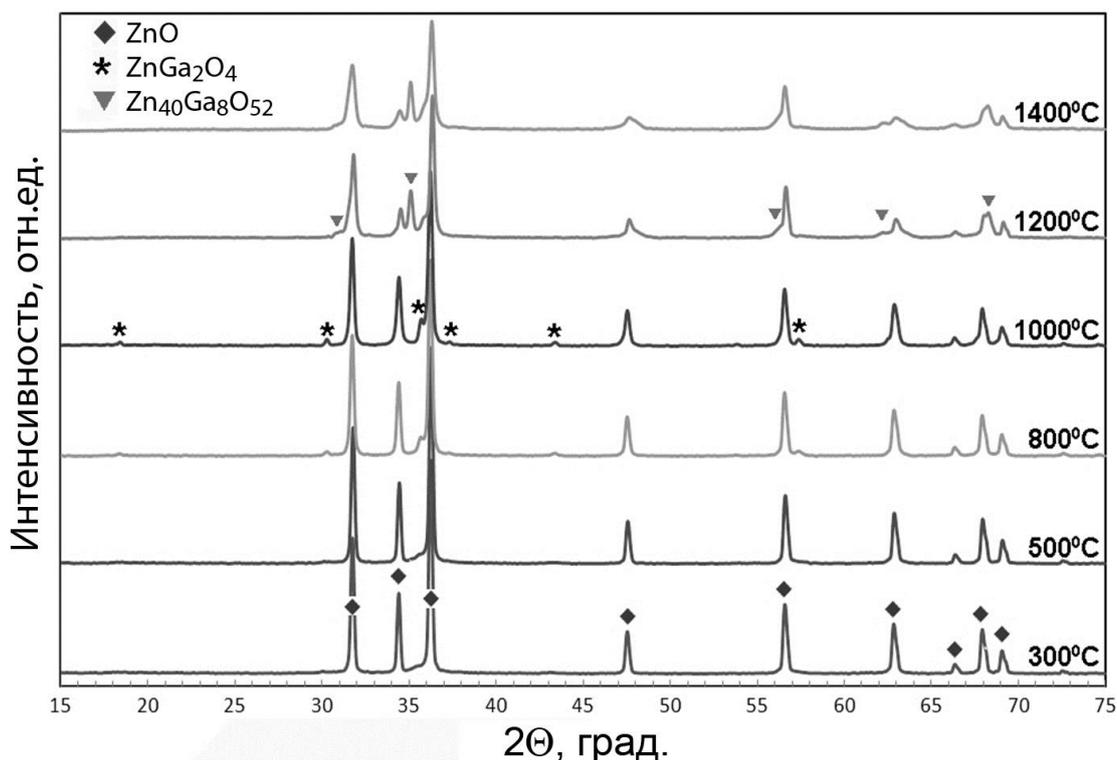


Рисунок 8 – Спектры рентгеновской дифракции образцов керамики GZO (5 ат.% Ga), синтезированных при различной температуре

В интервале температур отжига 800 °С ÷ 1000 °С в спектрах образца помимо интенсивных рефлексов основной фазы ZnO можно видеть незначительные рефлексы в областях углов 2θ равных 30,0 °, 35,5 °, 37,0 ° и 43,0 °, которые можно отнести к отражениям от плоскостей (220), (311), (222) и (400) кубической фазы шпинели $ZnGa_2O_4$.

Интенсивность данных рефлексов с ростом температуры отжига увеличивается, а их положение сдвигается в область больших углов 2θ , стремясь к табулированным значениям соединения $ZnGa_2O_4$ из базы данных PDF-4

(PDFcard 00-038-1240). Однако, увеличение температуры отжига до 1200 °С приводит к практически полному подавлению рефлексов фазы шпинели, значительному снижению интенсивности рефлекса (002) ZnO ($2\Theta = 34,4^\circ$), к уширению всех рефлексов фазы ZnO и заметной трансформации формы рефлексов фазы ZnO у их основания, а также появлению нового рефлекса в области $2\Theta = 35,2^\circ$, который не может быть отнесен ни к фазе ZnO, ни к фазе шпинели. Проведенный поиск по базе данных PDF-4 показал, что наблюдаемую трансформацию спектра можно отнести к образованию новой фазы сложного оксида $Zn_{40}Ga_8O_{52}$ (PDF card 00-050-0448 и PDF card 00-048-0484). При этом угловое расположение всех наиболее интенсивных рефлексов, за исключением рефлекса в области $2\Theta = 35,2^\circ$, близко к местоположению рефлексов ZnO, чем и объясняется трансформация рефлексов ZnO у их основания. Дальнейшее увеличение температуры отжига (1400 °С) не приводит к образованию каких-либо новых фаз. При этом интенсивность рефлексов фазы ZnO снижается относительно интенсивности рефлексов сложного оксида $Zn_{40}Ga_8O_{52}$.

На рисунке 9а показаны зависимости плотности керамики GZO, с содержанием галлия на уровне 1, 2, 3 и 4 ат.%, от температуры спекания.

Различия в поведении кривых находятся в прямой связи с уровнем содержания галлия в ZnO. Можно видеть, что кривая спекания керамики с уровнем легирования 1 % существенно отличается от кривых, соответствующих высоким уровням легирования (2, 3 и 4 %). Так, при уровне легирования 1 % и температуре спекания 1300 °С достигается плотность керамики около $5,63 \text{ г/см}^3$, а при уровнях легирования 2, 3 и 4 % плотности керамики не превышают величины $5,5 \text{ г/см}^3$.

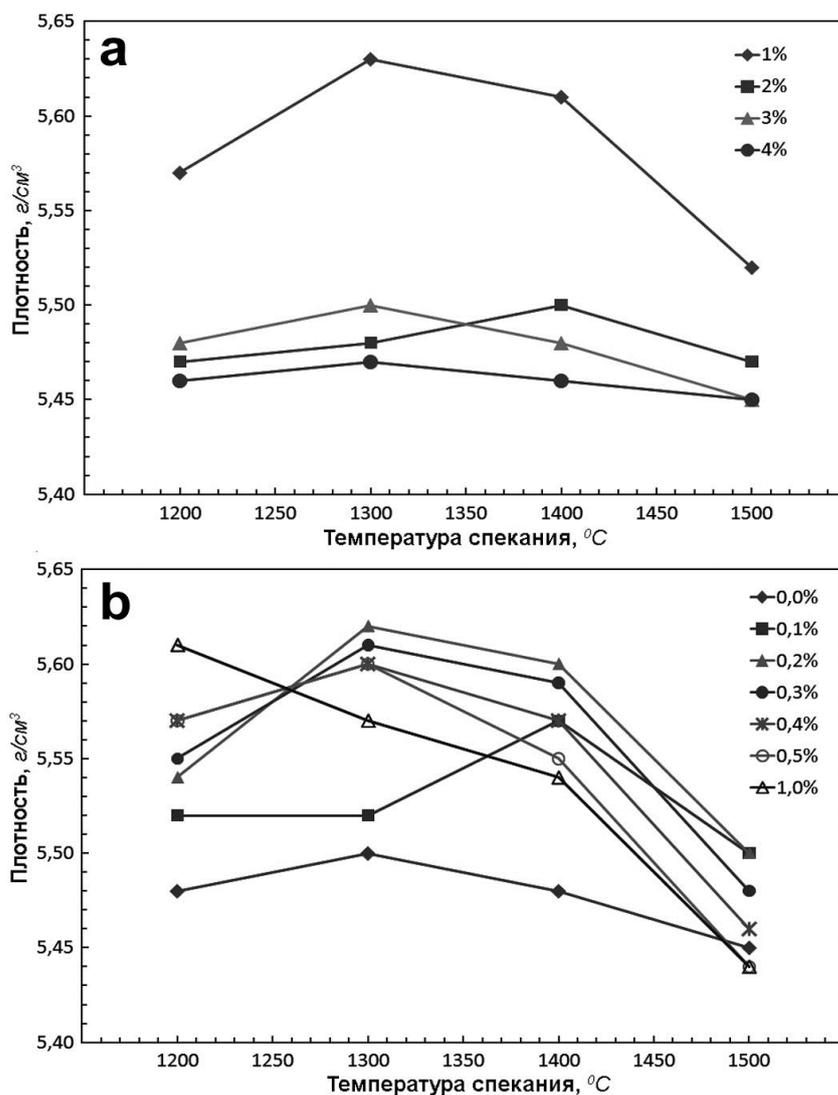


Рисунок 9 – Зависимость плотности керамики GZO с содержанием галлия 1 ÷ 4 ат.% от температуры спекания(а) и зависимость плотности керамики GZOB (3 ат.% Ga) с различным содержанием бора от температуры спекания (б)

Литературные данные о предельной растворимости Ga в ZnO довольно противоречивы. Так, в работе [138] отмечается, что предельная растворимость галлия составляет около 0,5 ат.%, а в [139] приводится величина 2 ат.%.

Приведенные на рисунке 9а данные позволяют предполагать, что при легировании галлием на уровне 1 ат.%, весь галлий, при температуре 1300 °C, растворен в частицах ZnO. В результате происходит спекание в однофазной системе, когда на межзеренных границах отсутствуют какие-либо барьерные слои, препятствующие взаимодиффузии. При уровнях легирования 2, 3 и 4 ат.% часть галлия, превышающая величину предельной растворимости, образует на

МЗГ фазу $ZnGa_2O_4$. При разработке технологии синтеза высокоплотных мишеней с большим уровнем содержания легирующей примеси был проведен ряд экспериментов по поиску соединений с низкой температурой плавления, способных эффективно растворять барьерные фазы на МЗГ, будучи при этом полезными легирующими компонентами. Лучшие результаты были получены при внесении в исходную смесь оксида бора.

Известно, что оксид бора хорошо растворяет оксиды многих металлов. Для изучения влияния уровня содержания бора на процессы спекания керамики были синтезированы образцы керамики GZOB (3 ат.%Ga) с содержанием бора от 0 до 1,0 ат.%, в интервале температур спекания $1200\text{ }^\circ\text{C} \div 1500\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 9b). Можно видеть, что внесение в состав керамики бора приводит к увеличению плотности. При этом с увеличением содержания бора максимум плотности смещается в область меньших температур. Приведенные данные показывают, что внесение бора приводит к устранению барьерной фазы на основе галлия, препятствующей взаимодиффузии и уплотнению керамики.

Для изучения влияния уровня содержания галлия на процессы спекания исследована зависимость потери массы и усадки керамических материалов ZnO , GZO (1, 3 и 6 ат.% Ga) и GZOB (3 ат.% Ga, 0,2 ат.% B) от температуры спекания температурном диапазоне $300\text{ }^\circ\text{C} \div 1500\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 10). Скорость нагрева и длительность отжига составляли $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ и 2 часа соответственно.

На рисунке 10a приведены зависимости относительной потери массы керамики с различным содержанием Ga от температуры спекания. Все образцы показывают идентичное поведение во всем диапазоне температур. Как было показано выше, при температурах до $500\text{ }^\circ\text{C}$ происходит термическая десорбция воды и газов, адсорбированных на поверхности зерен. Далее следует участок с относительно небольшой величиной потери массы. Эти потери в значительной степени связаны с термодесорбцией кислорода (и в меньшей степени, цинка) с поверхности зерен. При температурах выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит сверхлинейный рост потери массы, связанный с разложением решетки ZnO .

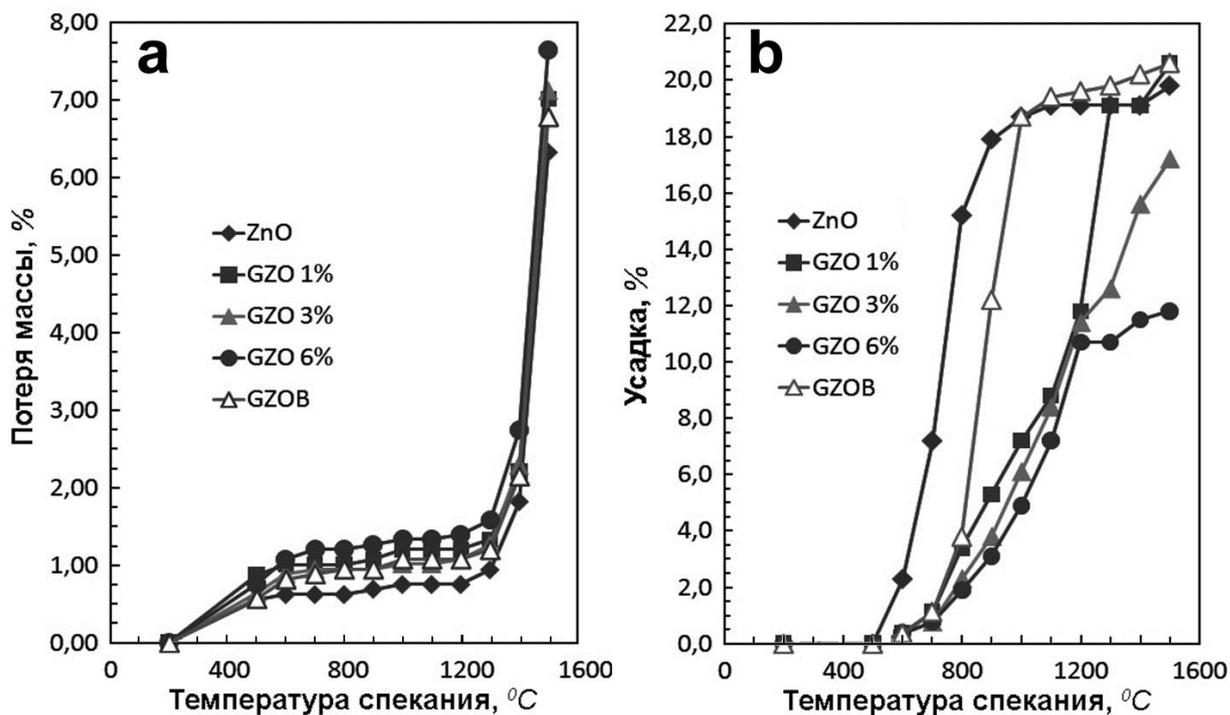


Рисунок 10 – Зависимости потери массы (а) и относительной усадки (б) керамик ZnO, GZO, с различным уровнем содержания галлия и керамики GZOB (3 ат.% Ga и 0.2 ат.% В) от температуры синтеза

Зависимости относительной усадки от температуры спекания приведены на рисунке 10b. Можно видеть, что усадка керамических материалов на основе ZnO начинается при температурах, далеких от температур разложения оксида цинка. Так, при спекании нелегированного ZnO усадка материала составляет около 15% уже при температуре около 800°C.

Анализ данных, приведенных на рисунке 10, позволяет сделать следующие выводы:

1. Процесс усадки керамик на основе ZnO начинается при температурах около 500 °C.
2. Спекание керамик GZO с различным уровнем легирования протекает с отставанием от керамики нелегированного ZnO, так как на МЗГ формируется барьерная фаза Ga_2O_3 , причем отставание тем выше, чем выше уровень содержания галлия.
3. Кривая усадки керамики GZOB расположена в температурной области между кривыми ZnO и GZO. Снижение температуры спекания керамики GZOB

связано с тем, что при температурах выше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается процесс растворения в V_2O_3 барьерной фазы Ga_2O_3 , препятствующей спеканию.

Для понимания механизмов спекания керамических материалов на основе оксида цинка определенный интерес представляет также характер трансформации параметров кристаллической решетки ZnO в исследуемых материалах во всем диапазоне спекания от $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, приведенный на рисунке 11.

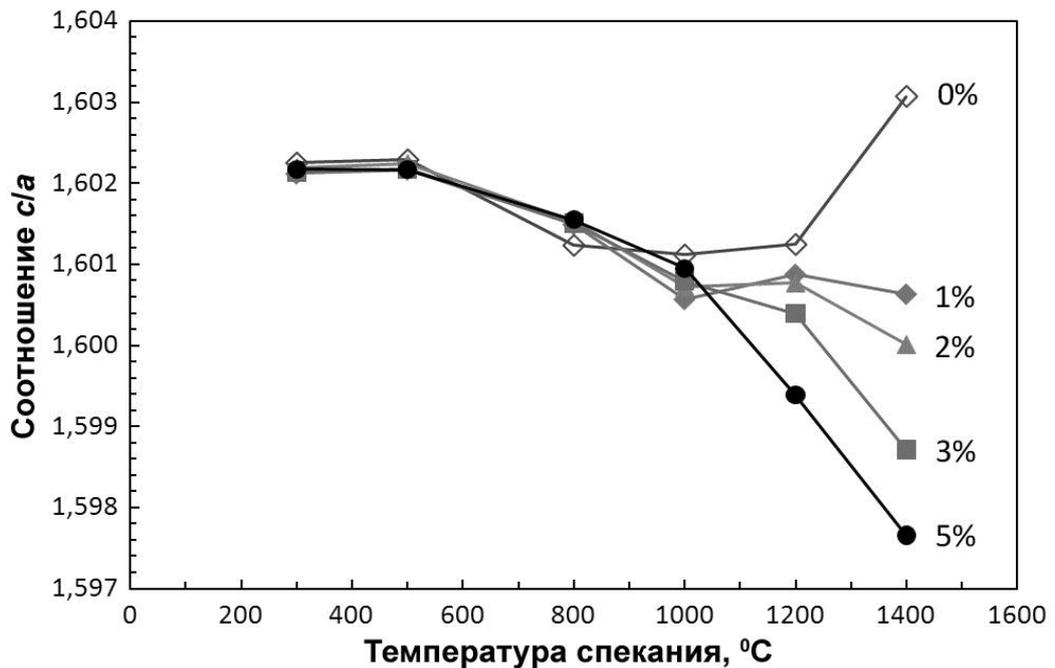


Рисунок 11 – Зависимость соотношения параметров решетки c/a образцов керамики ZnO и GZO с содержанием галлия 1 ÷ 5 ат.% от температуры синтеза

Можно отметить следующие особенности в поведении кривых:

1. Для всех образцов, синтезированных при температуре до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, величина c/a монотонно уменьшается. В [140] показано, что увеличение температуры синтеза слоев ZnO приводит к монотонному уменьшению отношения параметров решетки c/a , а также к росту концентрации свободных носителей. Мы также полагаем, что монотонное уменьшение отношения c/a при увеличении температуры спекания до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ связано с ростом дефицита кислорода и формированием на границах зерен легкоплавкой нестехиометричной фазы ZnO_{1-x} .

2. При температурах выше 1000 °С поведение кривых существенным образом зависит от содержания галлия:

- при отсутствии в составе керамики галлия величина c/a растет, что может быть связано с внедрением междоузельного цинка;

- при содержании галлия 2, 3, 4 и 5 ат.%, с ростом температуры синтеза величина c/a уменьшается, причем тем сильнее, чем выше уровень содержания галлия;

Это связано с замещением атомами галлия атомов цинка в узлах решетки ZnO.

- при содержании галлия 1 ат.% величина c/a практически не меняется, что можно объяснить взаимной компенсацией изменений связанных с внедрением междоузельного цинка и замещением атомами галлия атомов цинка в узлах решетки ZnO.

На рисунке 12 представлены зависимости соотношения интенсивности краевой и зеленой фотолюминесценции керамик GZO с различным содержанием галлия от температуры синтеза.

Можно видеть, что для всех образцов, с ростом температуры спекания от 800 °С до 1100 °С, величина отношения интенсивностей полос УФЛ и ЗЛ существенно падает, что свидетельствует о десорбции кислорода с поверхности зерен керамики.

На основании полученных результатов разработана технология спекания компактированных материалов в парах цинка [141], обеспечивающая существенное снижение температуры спекания и повышение плотности керамик на основе оксида цинка, с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси. Заданное давление паров цинка обеспечивается в полузамкнутом контейнере за счет различия в скорости диффузии паров цинка и кислорода. При этом низкотемпературное формирование на границах зерен легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} , обеспечивает ускорение процессов взаимодиффузии компонентов.

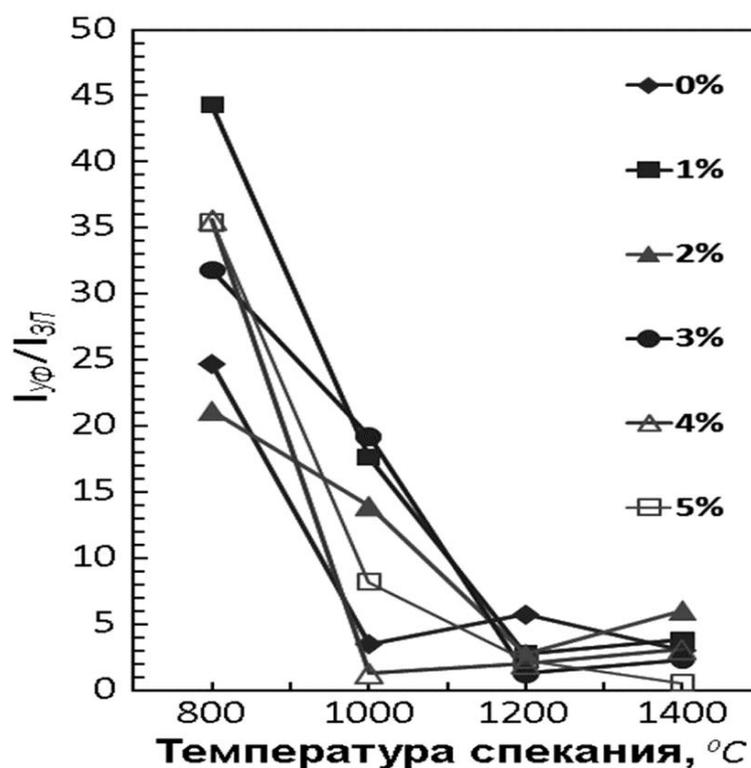


Рисунок 12 – Зависимость соотношения интенсивности краевой и зеленой люминесценции керамики GZO с различным содержанием галлия от температуры синтеза

2.5 Выводы по главе 2

Исследованы процессы спекания керамических материалов на основе оксида цинка с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси:

1. Показано, что процесс низкотемпературного спекания керамики обусловлен термодесорбцией кислорода с поверхности частиц, при температуре выше 200 °C, и формированием на МЗГ легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} , обеспечивающей увеличение скорости диффузии компонентов.

2. Установлено, что механизм спекания керамики на основе оксида цинка существенно зависит от состава и уровня внесения легирующей примеси. Показано, что при внесении примеси выше уровня его предельной растворимости в ZnO, избыток примеси формирует на МЗГ самостоятельную барьерную фазу шпинели $ZnMe_2O_4$, препятствующую взаимодиффузии компонентов. Внесение в состав исходной смеси до 1 моль.% V_2O_3 способствует низкотемпературному растворению барьерных фаз на МЗГ, с формированием на поверхности зерен легкоплавкой фазы $ZnO_{1-x}:V:Me$ и эффективному уплотнению системы.

3. Разработана технология внесения легирующей примеси в виде расплавленного металла, которая обеспечивает ее равномерное распределение в объеме синтезированной керамики [135].

4. Разработана технология синтеза керамических мишеней на основе оксида цинка, с различным уровнем содержания легирующей примеси, обеспечивающая существенное снижение температуры спекания и достижение высокой плотности [141].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАГНЕТРОННОГО СИНТЕЗА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

3.1 Техника эксперимента

Синтез слоев проводился на модернизированной установке «МАГНЕТРОН» (г. Воткинск, Россия). Блок – схема установки приведена на рисунке 13.

Для повышения эффективности откачки комплектный форвакуумный насос 16НВР был заменен на вакуумный агрегат АВР -50 с насосом Рутса. Модернизированная вакуумная система обеспечивает достижение в камере остаточного давления не выше 2×10^{-4} Па.

Для работы в широком диапазоне давлений от 0.04 Па до 50Па был разработан новый планарный dc-магнетронный распылительный узел с оригинальной магнитной системой. Установка укомплектована двумя независимыми распылительными магнетронами, что позволяет вести синтез слоев при одновременном или последовательном распылении двух мишеней. Блоки питания магнетронов оснащены системами дугогашения. Для эффективного отвода тепла и исключения термического разрушения, используемые мишени закреплялись на водоохлаждаемой поверхности магнетронного узла методом пайки сплавом на основе индия. Размеры распыляемых мишеней 280 мм × 78 мм × 4 мм.

Держатели подложек с нагревателями установлены на барабан, вращающийся относительно неподвижных распылительных магнетронов. Расстояние мишень – подложка составляет 100 мм. При этом разброс по толщине пленок, полученных на подложках размерами 48 мм × 60 мм, не превышал 5 %.

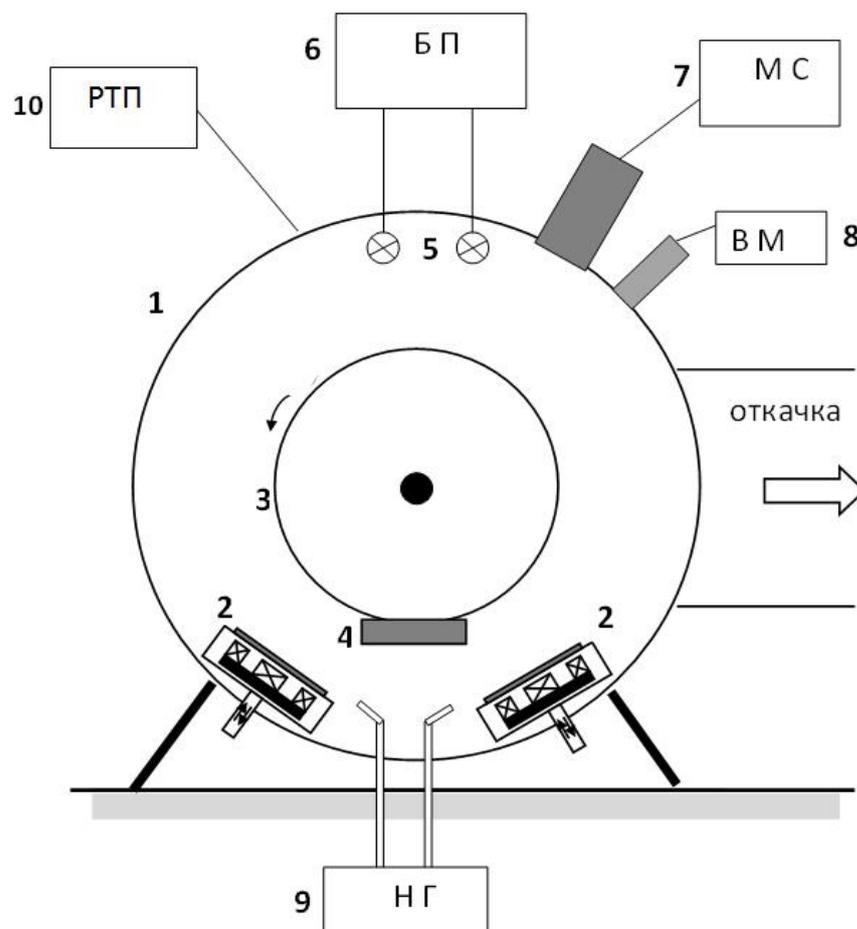


Рисунок 13 – Блок схема установки магнетронного распыления

1 – вакуумная камера, 2 – распылительные магнетроны, 3 – вращающийся барабан, 4 - держатель подложек с нагревателем, 5 – лампы прогрева камеры и оснастки, 6 - блок питания ламп прогрева, 7 – масс-спектрометр, анализатор состава остаточных газов, 8 – вакуумметр, 9 – система напуска газа, 10- регулятор температуры подложек

Для ускорения процесса удаления адсорбированных газов со стенок рабочей камеры и внутрикамерной оснастки установка укомплектована системой ИК – прогрева. Перед напылением предусмотрена ионная очистка поверхности подложек. Держатель подложек выполнен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и снабжен встроенным нагревателем. Температура подложек устанавливается и поддерживается в диапазоне $50\text{ }^{\circ}\text{C} \div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью измерителя – регулятора ТРМ 210(ОВЕН, Россия).

Для напуска рабочего газа установлены регуляторы расхода газа производства ALICAT SCIENTIFIC, США. Для измерения давления в камере

использовались вакуумметры VSM72 (THYRACONT, Германия) и ACF 101(ALCATEL, Франция).

Для контроля состава остаточных газов в рабочей камере был задействован квадрупольный газоанализатор RGA XT-300 фирмы EXTORR inc., США.

Для контроля сопротивления слоев TCO в процессе синтеза на держателе подложек предусмотрена возможность установки контрольного образца, «свидетеля».

Перед напылением слоев производилась очистка поверхности мишени путем предварительного распыления на заслонку, экранирующую подложку.

В качестве подложек были использованы стекла Corning 1737 размером 30 мм × 70 мм, толщиной 1 мм и пластины кремния КЭФ -50 размером 30 мм × 10 мм, толщиной 0,25 мм (для SEM), подвергнутые предварительному термическому окислению в атмосфере кислорода. Толщина оксидного слоя составляла около 30 нм.

Подготовка подложек к напылению производилась в следующем порядке:

- нарезание подложек в размер путем скрайбирования с последующим разделением.

- предварительная очистка подложек с помощью батистовых салфеток, смоченных этиловым спиртом.

- ультразвуковая очистка в этаноле. Температура ванны 40 °С, длительность процесса 10 мин.

- ультразвуковая очистка в дистиллированной деионизованной воде. Температура ванны 60 °С, длительность процесса 20 мин.

- сушка в потоке азота чистоты 5N. Температура сушки 180 °С, длительность – 1 час.

Для измерения толщин полученных слоев использовался измеритель толщин AVASPEC 2048(Голландия) и сканирующий электронный микроскоп LEO -1450 фирмы Карл-Цейс, Германия.

3.2 Исследование процессов формирования, структуры, электрических и оптических характеристик слоев AZO

Важное место среди перспективных материалов для прозрачных электродов различных оптоэлектронных устройств, благодаря высоким оптическим и электрическим характеристикам, занимает оксид цинка, легированный алюминием (AZO) [142-145]. В настоящей работе исследовано влияние уровня содержания алюминия и условий синтеза на структуру, электрические и оптические характеристики слоев AZO [146].

Эксперимент

Предварительно были синтезированы проводящие керамические мишени AZO с различным содержанием алюминия (1, 2, 3, 5 и 10 ат.%) методом спекания компактированных смесей оксидов в открытой атмосфере. Спекание проводилось в течение 5 часов, при температуре 1400°C. В качестве исходных компонентов керамики использовались субмикронные порошки оксида цинка (чистотой 99,99 %) и оксида алюминия (чистотой 99,9 %).

Слои AZO были получены методом dc магнетронного распыления. Процесс распыления проводился в атмосфере аргона чистотой 5N, при давлении в рабочей камере 0,5 Па. Перед напылением слоев производилось получасовое распыление мишени при закрытой заслонке. Синтез слоев проводился при температурах подложки 50 °C, 200 °C, 400 °C и 600 °C. Для исследования микроструктуры синтезированных образцов использовался дифрактометр Shimadzu XRD-7000, оснащенный Cu-K α источником излучения. По измеренным значениям ширины на половине высоты рефлексов (FWHM, full width of half maximum) от семейства плоскостей (001) ZnO, с использованием методики Вильямсона-Холла [147], в приближении, что функции вклада дисперсности и микроискажений описываются функциями Гаусса, были вычислены микроискажения, выраженные в относительных деформациях решетки

$\Delta d(001)/d(001)$, и средние размеры кристаллитов L , в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости (001). Измерение поверхностного электрического сопротивления осуществлялось четырехзондовым методом (ИУС-3). Данные по концентрации и подвижности получены с помощью измерения эффекта Холла, по методу Ван дер Пау. Спектры пропускания в диапазоне 200 ÷ 3000 нм были получены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600.

Рентгеноструктурные исследования показали, что все слои имеют преимущественную ориентацию (002)ZnO и не обнаруживают иных фаз. Общий вид дифрактограмм слоев AZO приведен на рисунке 14.

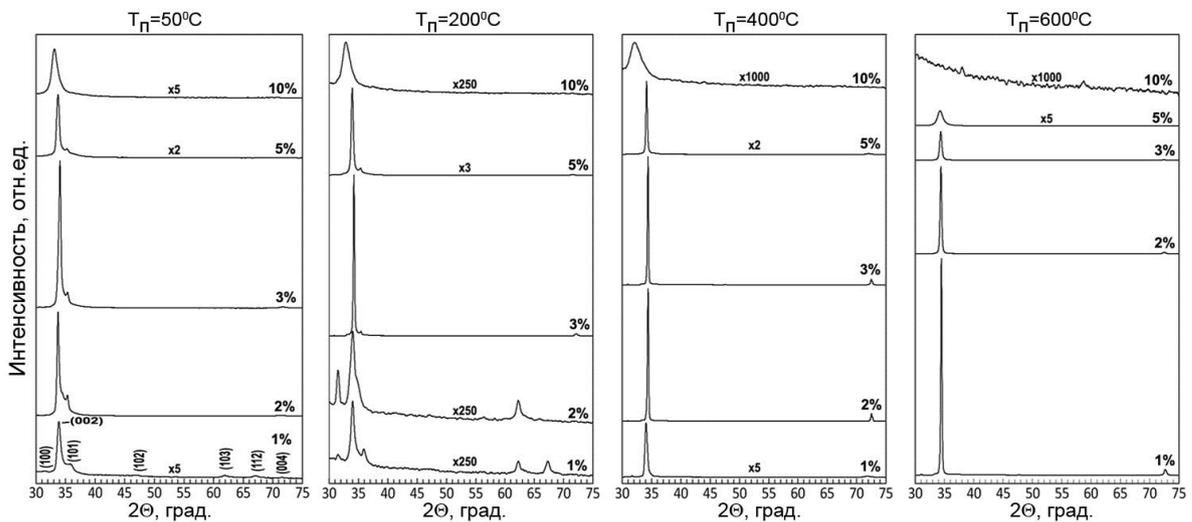


Рисунок 14 – Дифрактограммы слоев AZO с различным уровнем содержания легирующей примеси, синтезированных при различной температуре

При низких температурах синтеза ($T_{\text{п}} \leq 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) в спектрах наряду с рефлексами (002) и (004)ZnO присутствовали также менее интенсивные рефлексы, соответствующие другим ориентациям и, кроме того, наблюдался рефлекс, который мог быть отнесен к наличию в составе пленки фазы свободного цинка. При высоких температурах синтеза ($T_{\text{п}} \geq 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$) в спектрах присутствовали только рефлексы, соответствующие отражению от семейства плоскостей {001}. Отдельно стоит отметить, что рефлексы шпинели ZnAl_2O_4 были обнаружены только в слоях AZO с 10 ат.% Al, напыленном при $T_{\text{п}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. При меньших температурах синтеза в спектрах тонкопленочных образцов с

10 ат.% Al присутствовал широкий рефлекс (002)ZnO, сильно сдвинутый в сторону малых углов 2Θ , причем с ростом температуры синтеза ширина на половине высоты данного рефлекса (FWHM) и величина сдвига максимума увеличивались, а его интенсивность уменьшалась. При $T_{\text{п}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ рефлекс (002)ZnO уже не наблюдался.

На рисунках 15 и 16 обобщены данные рентгеноструктурного анализа.

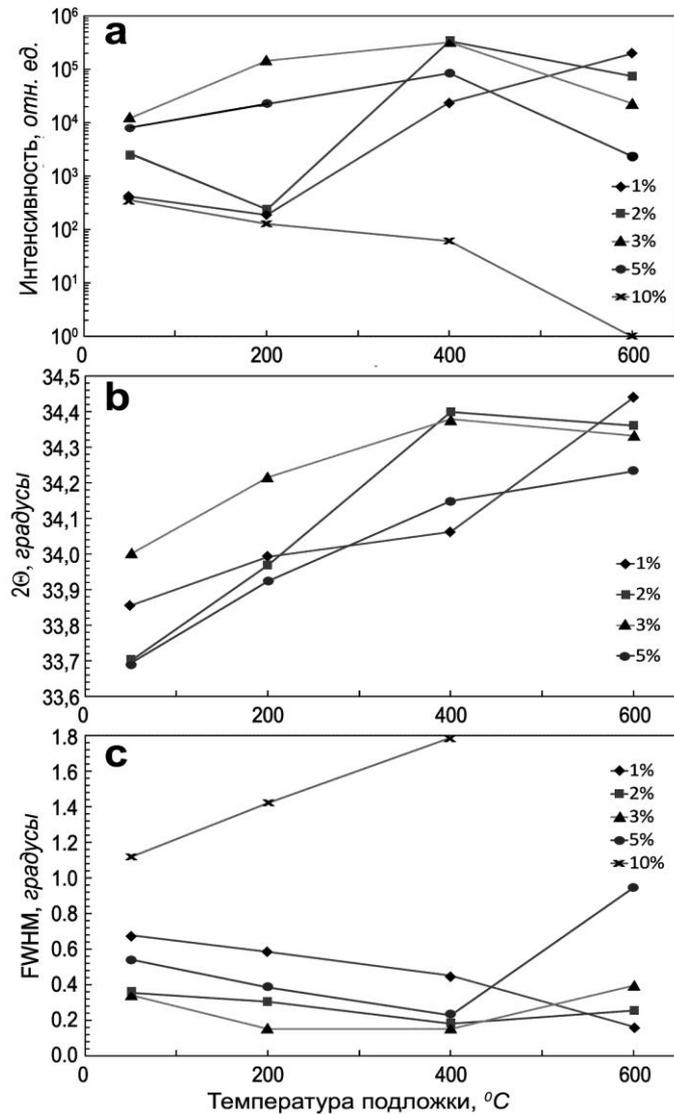


Рисунок 15 – Зависимости значений интенсивности (а), положения (б) и FWHM (с) рефлекса (002)ZnO для слоев AZO с различным уровнем легирования от температуры синтеза

Можно видеть, что при низких температурах синтеза ($T_{\text{п}} \leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) максимальные интенсивности рефлекса (002)ZnO наблюдались в слоях AZO с уровнем легирования 3 ат.% (рисунок 15а).

С ростом температуры синтеза максимальная интенсивность рефлекса наблюдалась уже в слоях AZO с меньшим содержанием легирующей примеси (2 ат.% Al для $T_n = 400$ °C и 1 ат.% Al для $T_n = 600$ °C).

Представленная на рисунке 15с температурная зависимость измеренных значений FWHM рефлекса (002)ZnO в слоях AZO с уровнем легирования от 2 до 5 ат.% Al имеет минимум при $T_n = 400$ °C, причем с ростом содержания алюминия наличие такого минимума становится более очевидным.

В образцах, с уровнем легирования 1 ат.%, наблюдается монотонное уменьшение величины FWHM рефлекса (002)ZnO во всем температурном диапазоне.

При низких температурах роста положение рефлекса (002)ZnO сильно сдвинуто в сторону меньших углов 2Θ (рисунок 15b), что свидетельствует как о сильных сжимающих макронапряжениях в плоскости, параллельной подложке (рисунок 16а), так и о большом количестве дефектов внедрения, растягивающих решетку ZnO в том числе и в направлении оси *c*. С ростом температуры синтеза слоев, максимумы рефлексов имеют тенденцию к сдвигу в сторону больших углов 2Θ , что говорит об уменьшении числа дефектов и макронапряжений в слоях.

Анализ соотношения значений FWHM рефлексов (002) и (004) позволил провести качественную оценку вклада факторов размера зерен *L* и микроискажений (локального разупорядочения решетки) $\Delta d(00l)/d(00l)$ в уширение рефлексов в синтезированных слоях AZO (рисунок 16b,c) [142].

При низких температурах подложки доминирующей причиной уширения рефлексов являются микроискажения решетки ZnO, обусловленные большим количеством дефектов. Из сравнения рисунков 15с и 16с видно, что температурные зависимости величин микроискажений в слоях AZO в общем повторяют характер температурной зависимости значений FWHM рефлексов (002)ZnO.

В слоях AZO с уровнем легирования 1 и 2 ат.% Al наблюдается увеличение размера зерен с ростом температуры подложки вплоть до 600 °C.

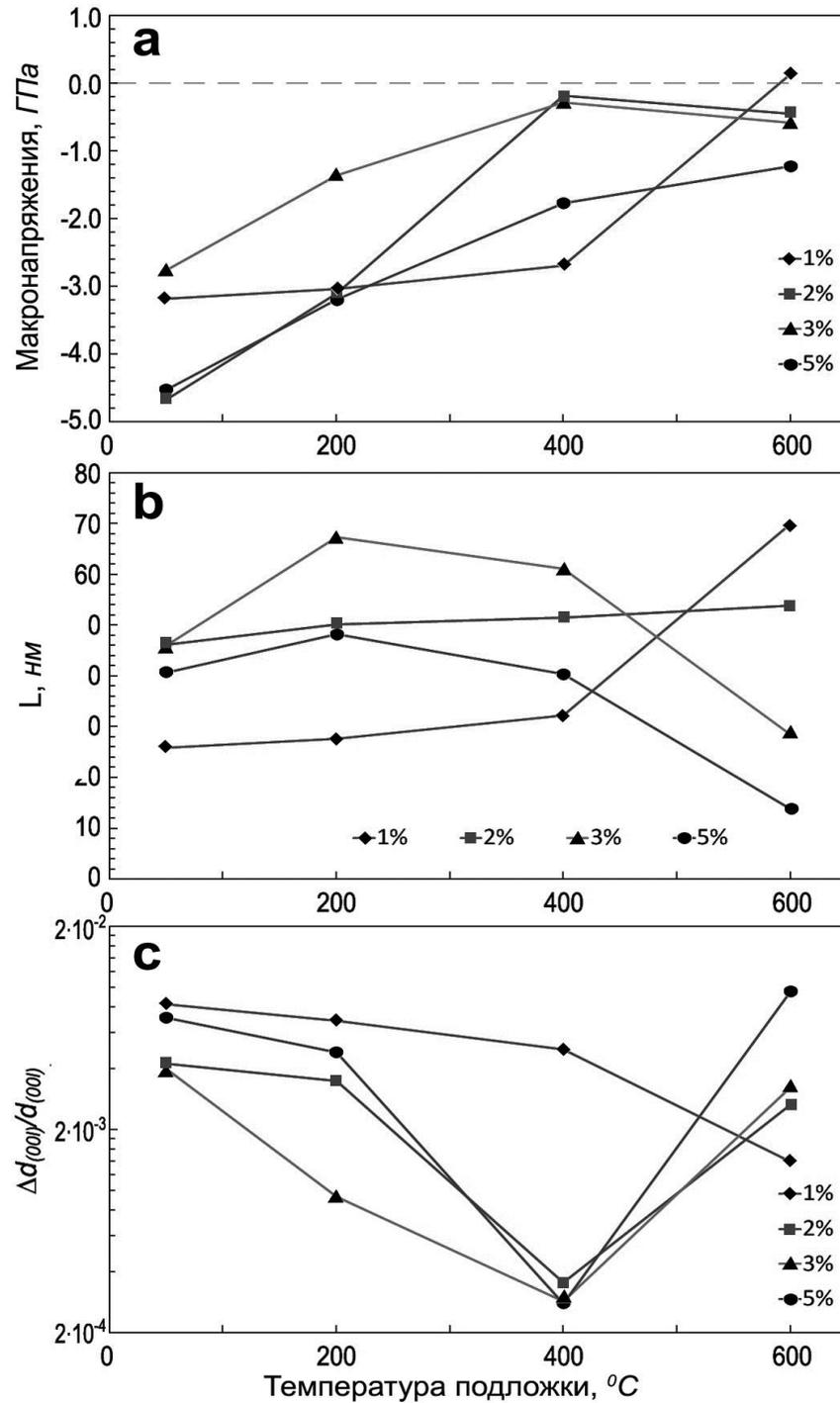


Рисунок 16 – Зависимости рассчитанных величин макронапряжений (а), размера зерен L (б) и микроискажений решетки $\Delta d(00l)/d(00l)$ (с) для слоев AZO с различным уровнем содержания примеси от температуры синтеза

В слоях с более высоким уровнем легирования максимальный размер зерен наблюдался в диапазоне температур $200\text{ }^{\circ}\text{C} \div 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при $T_{\text{п}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходило значительное уменьшение размера зерен. Сложный характер зависимости размера зерен от температуры подложки и уровня легирования алюминием можно объяснить следующими известными фактами:

- в работах [87,148] было показано, что при температурах подложки порядка 400 °С из-за термической десорбции цинка в легированных пленках ZnO наблюдается увеличение количества примеси по сравнению с закладываемой стехиометрией в мишени;

- увеличение количества легирующей примеси приводит к тому, что избыточные примесные атомы из-за ограничения уровня предельной растворимости примеси в решетке ZnO, а также высокой химической активности алюминия, имеют тенденцию к сегрегации на межзеренные границы (МЗГ) и в дальнейшем они служат новыми центрами кристаллизации, подавляя рост зерен ZnO[149].

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что при низких температурах подложки ($T_n \leq 200$ °С) оптимальным содержанием алюминия в слоях AZO является 3 ат.%, что находится в согласии с экспериментальными данными других авторов [150, 151]. С увеличением температуры синтеза слоев ($T_n \geq 400$ °С) оптимальный уровень легирования сдвигается в сторону меньших значений.

Данные рентгеноструктурного анализа находятся в согласии с результатами исследования электрических характеристик синтезированных слоев.

На рисунке 17 представлены зависимости электрических характеристик слоев AZO от температуры роста и уровня легирования. Образцы, полученные при распылении мишени с 10 ат.% Al, а также слои AZO, напыленные при $T_n = 50$ °С (за исключением образца AZO с 3 ат.% Al), имели высокое поверхностное сопротивление (более 10^5 Ом/квдрат), поэтому измерение электрических характеристик данных образцов не выполнялось.

Из результатов, представленных на рисунке 17, можно видеть, что несмотря на то, что при $T_n \leq 200$ °С максимальная концентрация свободных носителей заряда $n = 3.9 \times 10^{20}$ см⁻³ достигалась при уровне легирования 5 ат.% Al, наименьшее удельное сопротивление $\rho = 5.8 \times 10^{-3}$ Ом·см наблюдалось в слоях AZO с 3 ат.% Al, что обусловлено относительно высокой подвижностью носителей $\mu = 3.4$ см²В⁻¹с⁻¹ в этих слоях.

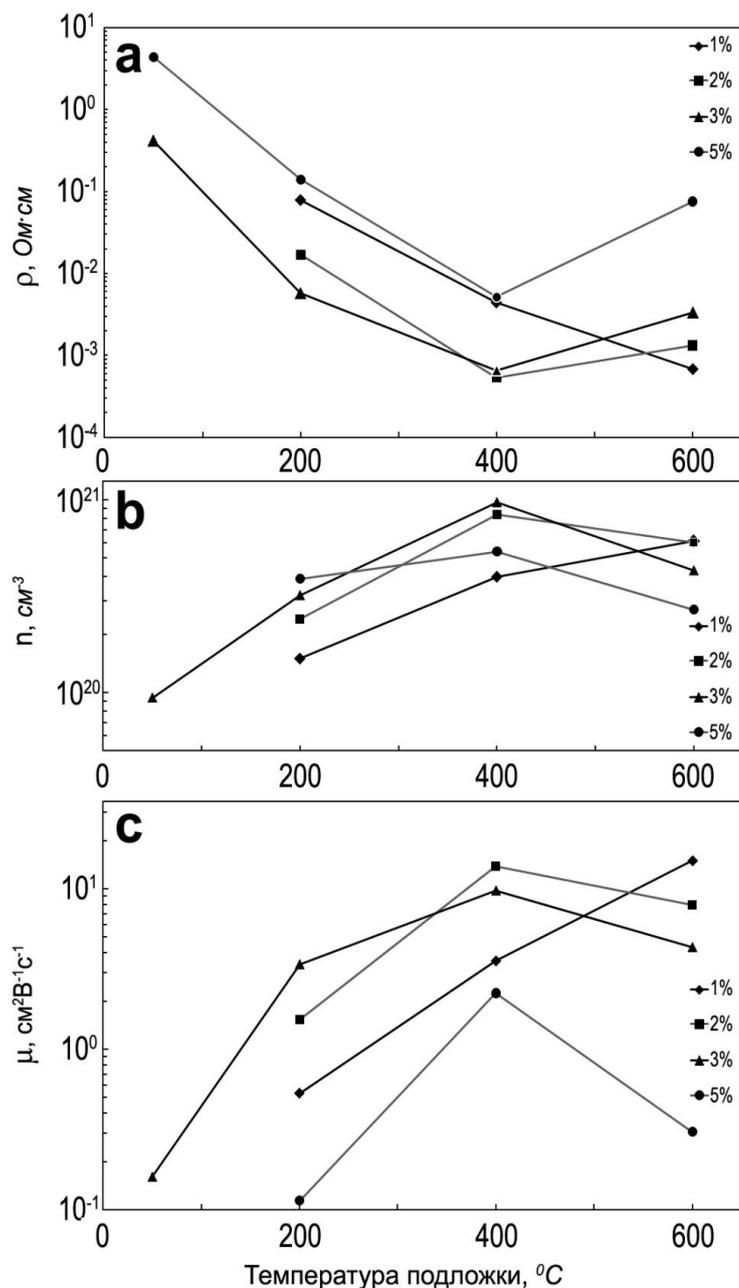


Рисунок 17 – Зависимость удельного сопротивления ρ (а), концентрации n (б) и холловской подвижности μ (с) свободных носителей заряда в слоях AZO с различным уровнем легирования, от температуры синтеза

Как показали рентгеноструктурные исследования, слои с 3 ат.%Al синтезированные при $T_{\text{п}} = 200$ °C имеют наибольший размер зерен, минимальные микроискажения и макронапряжения.

При $T_{\text{п}} = 400$ °C минимум удельного сопротивления $\rho = 5.4 \times 10^{-4}$ Ом·см и максимум подвижности носителей заряда $\mu = 13.8$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ наблюдается в слоях AZO с 2 ат.%Al. Увеличение температуры подложки до 600 °C приводит к

снижению удельного сопротивления до 6.8×10^{-4} Ом·см в слоях AZO с 1 ат.%Al, тогда как в слоях с содержанием алюминия от 2 до 5 ат.% Al удельное сопротивление растет, из-за уменьшения как подвижности, так и концентрации свободных носителей.

Снижение значений подвижности и концентрации свободных носителей при $T_n = 600$ °С в образцах с уровнем легирования алюминием ≥ 2 ат.% обусловлено тем, что с увеличением температуры синтеза, ввиду высокой химической активности алюминия, растет вероятность его окисления и сегрегации на МЗГ в виде самостоятельной оксидной фазы. При этом оксид алюминия формирует новые центры кристаллизации и препятствует росту размеров зерен ZnO в слоях, тем самым увеличивая число межзеренных границ.

Увеличение числа межзеренных границ приводит к тому, что доминирующим механизмом ограничения подвижности носителей заряда в слоях становится рассеяние на межзеренных границах.

На рисунке 18 приведены зависимости удельных сопротивлений от содержания Al слоев AZO, синтезированных при температурах 50 °С, 200 °С, 400 °С и 600 °С. Можно видеть, что с ростом температуры синтеза минимум удельного сопротивления смещается в область меньших концентраций примеси.

Таким образом, сопоставление полученных результатов позволяет сделать вывод, что электрические характеристики слоев AZO сильно зависят от их структуры.

Для каждой температуры синтеза максимальные значения подвижности свободных носителей соответствовали тем слоям, в которых рентгеноструктурные исследования выявили наиболее высокое кристаллическое совершенство (минимальные значения микронапряжений и максимальные значения размера зерен).

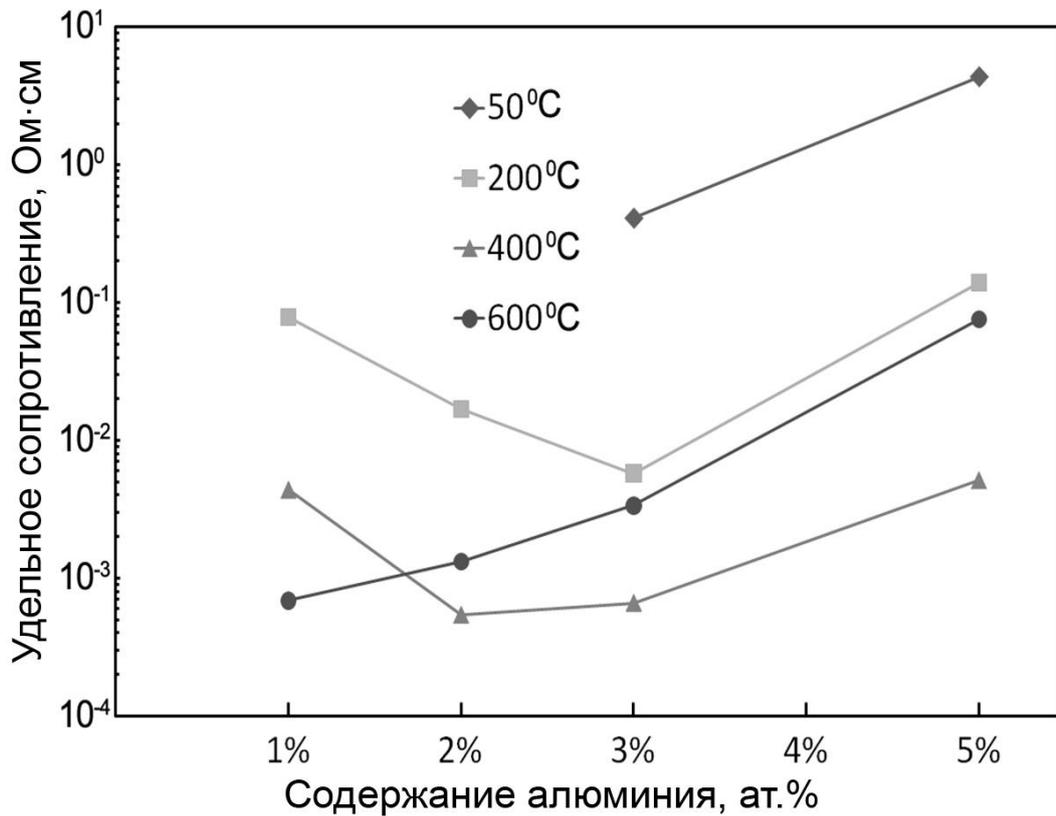


Рисунок 18 – Зависимости удельного сопротивления слоев AZO, синтезированных при различных температурах, от уровня содержания алюминия

Исследования оптических свойств показали, что все синтезированные слои имели высокий коэффициент пропускания $T > 80\%$ в видимой области. Необходимо отметить тенденцию увеличения коэффициента пропускания с ростом температуры подложки, что обусловлено улучшением их структурного совершенства. Максимум пропускания слоев AZO в видимой области спектра для всех уровней легирования наблюдается при $T_{\text{п}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В качестве примера, на рисунке 19 представлены спектры оптического пропускания слоев AZO с 3 ат.% Al, синтезированных при различной температуре подложек.

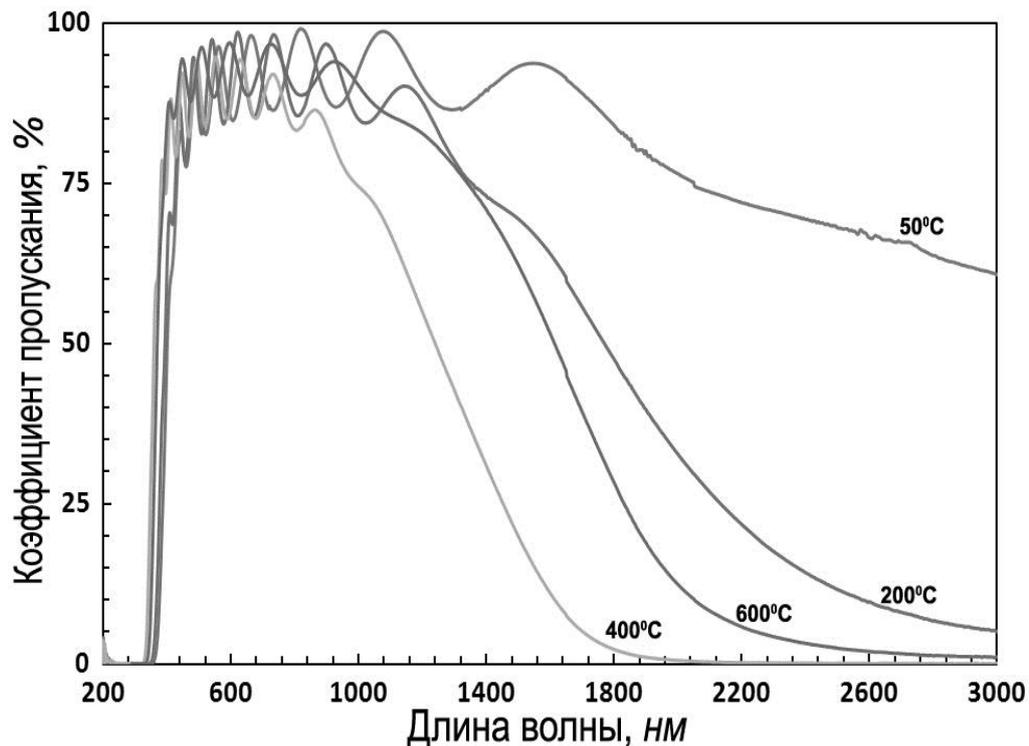


Рисунок 19 – Спектры оптического пропускания слоев AZO с 3 ат.% Al, синтезированных при различной температуре подложек

Наличие ярко выраженных интерференционных максимумов и минимумов на спектре пропускания в видимой области свидетельствует об однородности слоев и высокой гладкости их интерфейсов. В спектрах пропускания, с ростом температуры подложки, наблюдался коротковолновый сдвиг края поглощения, приводящий к увеличению значения оптической ширины запрещенной зоны AZO, обусловленному эффектом Бурштейна-Мосса. Также с ростом T_{sub} в спектрах наблюдалось уменьшение коэффициента пропускания в инфракрасной области спектра, связанное с увеличением отражения на свободных электронах, что находится в согласии с данными измерений концентрации свободных носителей заряда (рисунок 17b).

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. При низких температурах подложки введение в состав слоев ZnO примеси алюминия (до 3 ат.%) приводит к улучшению их кристалличности.
2. С ростом температуры подложки оптимальный (для достижения минимальных значений удельного сопротивления слоев) уровень легирования оксида цинка алюминием сдвигается в сторону меньших значений.

3. Электрические свойства слоев сильно зависят от их структуры; для каждой температуры синтеза максимальные значения подвижности свободных носителей соответствовали тем слоям, в которых рентгеноструктурные исследования выявили наиболее высокое кристаллическое совершенство.

При использовании слоев AZO в качестве прозрачных электродов оптоэлектронных устройств необходимо учитывать сильную зависимость прозрачности в ближней инфракрасной области спектра от уровня легирования и температуры синтеза слоев.

3.3 Исследование процессов формирования, структуры, электрических и оптических характеристик слоев GZO

Оксид цинка, легированный галлием (GZO) является наиболее перспективным материалом для замены ITO при формировании прозрачных электродов ЖК-дисплеев и солнечных преобразователей. Это делает актуальными детальные академические исследования механизмов формирования, структуры и характеристик слоев GZO, синтезированных методами магнетронного распыления. В настоящее время наблюдается значительный рост интереса к исследованиям, направленным на улучшение характеристик слоев GZO путем оптимизации различных технологических параметров синтеза: концентрации галлия в слоях [152], состава и давления рабочего газа в камере [87,153-155], мощности распыления [156], состава керамических мишеней [157] и т.д. Однако, при промышленном производстве, возникают дополнительные ограничения по допустимой температуре синтеза, составу газа и т.д. Например, синтез прозрачных проводящих слоев для CF (color filter) ЖК – систем отображения информации должен выполняться при относительно невысоких температурах

[152], для исключения термической деструкции нижележащего слоя. Слои же для TFT (transparent float transistor) должны обладать, помимо высокой проводимости, еще и высокой плотностью для обеспечения требуемого качества фотолитографии. Поэтому, представляется целесообразным комплексное исследование влияния состава потока реагентов и условий синтеза на структуру и характеристики слоев GZO [158], а также создание распыляемых мишеней TCO и технологий синтеза слоев, адаптированных к решению конкретной задачи.

В настоящем разделе представлены результаты исследования характеристик слоев GZO с содержанием галлия от 3 до 6 ат.%, синтезированных при различных температурах подложек и составах рабочего газа методом dc-магнетронного распыления керамических мишеней [159]. Особое внимание было уделено изучению зависимости структурного совершенства и электрических характеристик слоев от уровня содержания галлия в мишенях и температуры подложки.

Для синтеза слоев были использованы керамические мишени GZO с содержанием галлия на уровне 3, 4, 5 и 6 ат.%. Мишени были получены путем спекания прессовок соответствующего состава в атмосфере, содержащей избыточное давление паров цинка [141]. Как показали результаты Оже-спектроскопии, дефицит кислорода в таких мишенях составлял около 8 %. Плотность мишеней составляла более 99 % от теоретической плотности для данного состава. Синтез слоев GZO проводился методом dc-магнетронного распыления в атмосфере аргона и смеси газов Ar-O₂, при давлении 0,2 Па. Остаточное давление в камере составляло около 5×10^{-3} Па. В качестве подложек использовались стекло Corning 1737 толщиной 1,1 мм и термически окисленный с поверхности кремний. Расстояние мишень-подложка составляло около 100 мм. Температура подложек при синтезе варьировалась в интервале 50 °C ÷ 280 °C.

Рассмотрим полученные результаты.

Зависимость удельного сопротивления от содержания галлия для различных температур показана на рисунке 20. По поведению кривых можно выделить три характерные температурные области:

1. $T_{\text{п}} \leq 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В данном диапазоне температур удельное сопротивление монотонно снижается с ростом содержания Ga.
2. $T_{\text{п}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C} \div 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Кривые имеют минимум при содержании 4 ат.% Ga.
3. $T_{\text{п}} \geq 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Удельное сопротивление монотонно возрастает в диапазоне от 3 до 6 ат.% Ga.

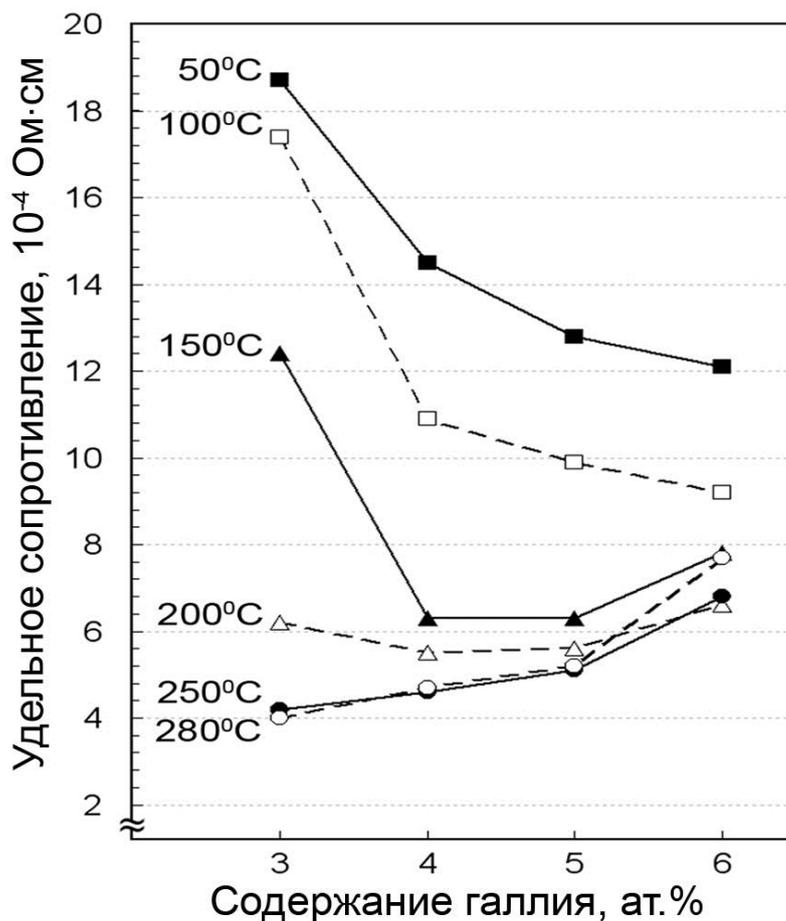


Рисунок 20 – Зависимость удельного сопротивления слоев GZO, синтезированных при различной температуре, от содержания галлия в мишени

Приведенные данные показывают, что с ростом температуры синтеза минимальное удельное сопротивление достигается при меньших концентрациях галлия. При низких температурах роста синтеза значительная часть галлия остается в неактивированном состоянии. Согласно данным [160,161] избыточный галлий локализуется на границах зерен оксида цинка.

На рисунке 21 приведены данные измерения холловских параметров слоев, синтезированных из мишеней GZO с 3, 4, 5 и 6 ат.% Ga.

При температуре подложки $T_n = 50^\circ\text{C}$ концентрация свободных носителей линейно растет с ростом содержания галлия, вплоть до насыщения при 6 ат.% Ga. Холловская подвижность при этом остается практически неизменной. При $T_n = 250^\circ\text{C}$ концентрация носителей мало зависит от уровня содержания галлия, а холловская подвижность падает с ростом уровня содержания примеси.

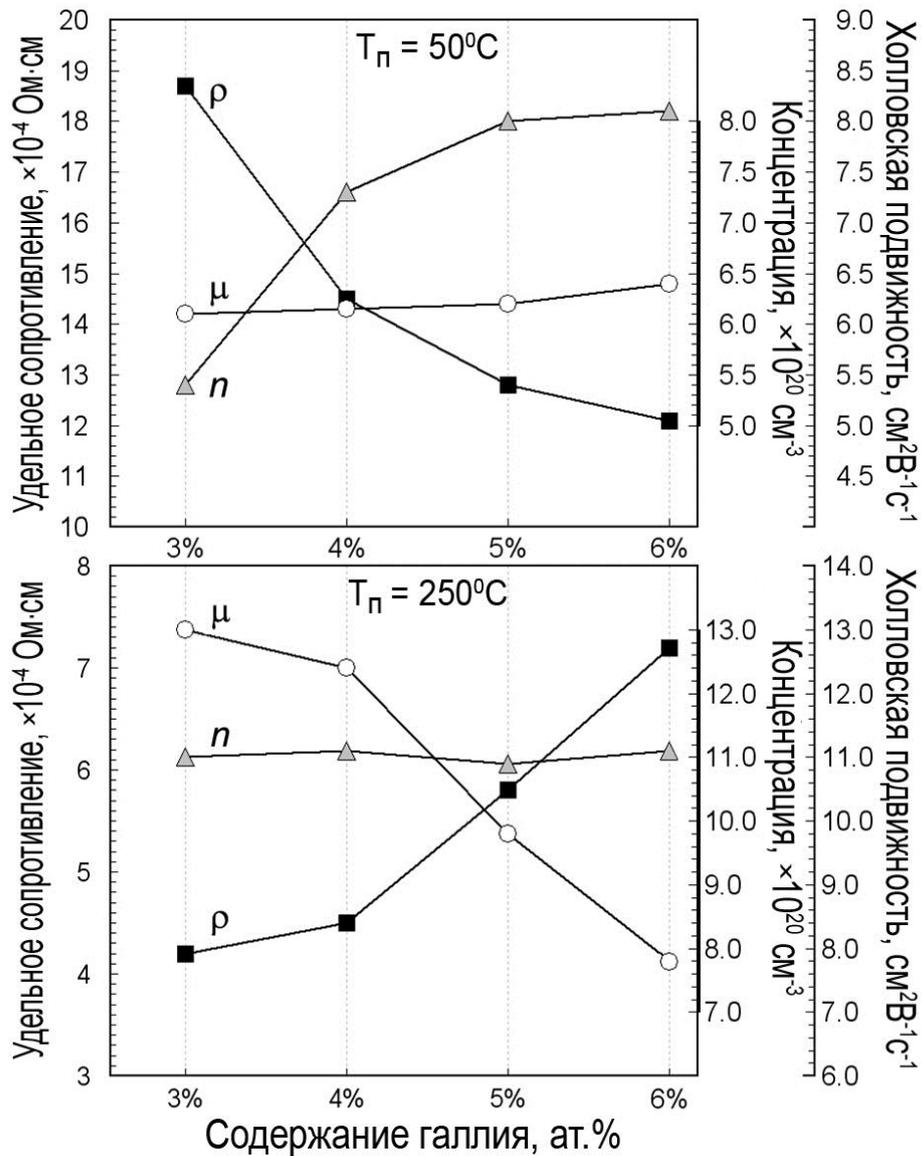


Рисунок 21 – Зависимость удельного сопротивления ρ , концентрации n и подвижности μ свободных носителей заряда от содержания Ga в слоях GZO, синтезированных при различных температурах подложки

Мы полагаем, что увеличение содержания примеси при высокой температуре синтеза ведет к локализации избыточного галлия на границах зерен и снижению подвижности носителей заряда.

Эти данные находятся в согласии с результатами рентгеноструктурного анализа. На рисунке 22 представлен общий вид спектра XRD для слоев GZO с 3 ат.% Ga.

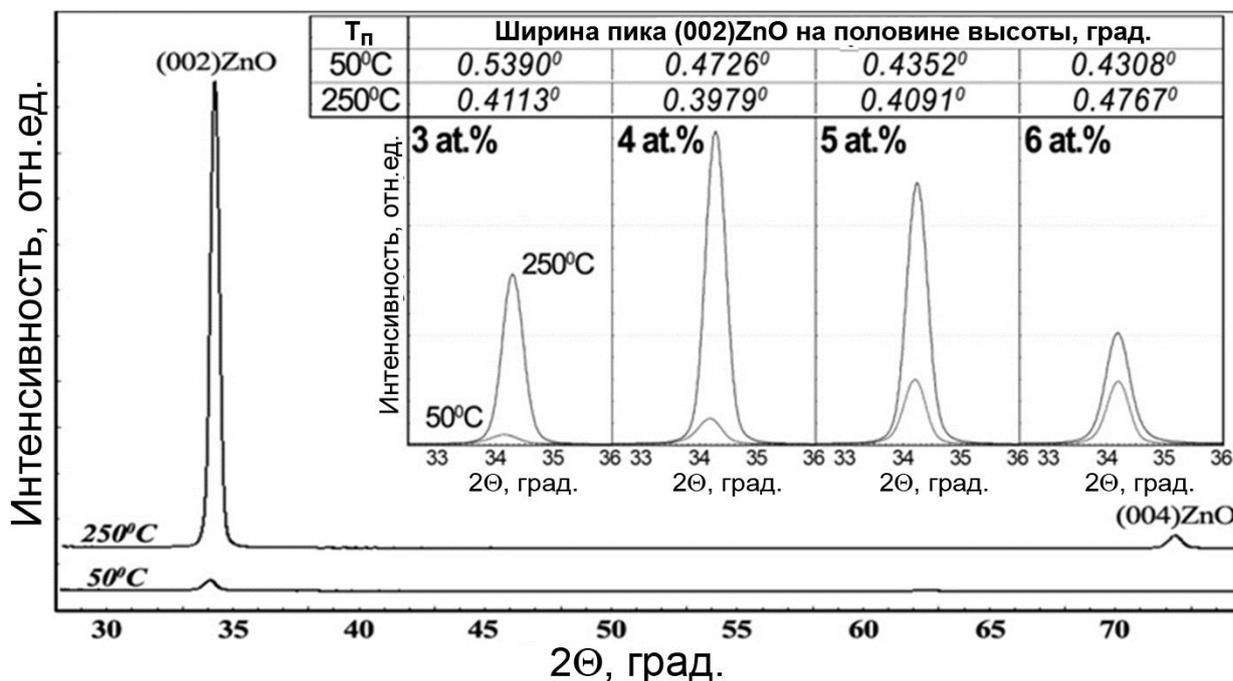


Рисунок 22 – Дифрактограммы слоев GZO с 3 ат.% Ga, синтезированных при 50 и 250 °C. На вставке: профили рефлексов (002) ZnO слоев GZO с различным содержанием галлия

Можно видеть, что слои GZO имеют преимущественную ориентацию (002)ZnO и не обнаруживают иных фаз. Во вставке рисунка 22 показаны профили рефлексов (002) ZnO для слоев GZO с 3 ÷ 6 ат.% Ga, синтезированных при температуре $T_n = 50$ °C и 250 °C.

Характерно, что интенсивность рефлекса (002)ZnO в слоях, синтезированных при $T_n = 250$ °C, имеет ярко выраженный максимум при 4 ат.% Ga, а при $T_n = 50$ °C происходит монотонный рост, вплоть до 6 ат.% Ga. Наблюдаемое увеличение кристалличности с ростом уровня содержания легирующей примеси для слоев, синтезированных при $T_n = 50$ °C, может быть связано с наличием на растущей поверхности атомов легкоплавкого металла (галлия). Как показано в [162], наличие на поверхности легкоплавкого металла приводит к увеличению длины миграции атомов и росту кристаллического совершенства слоев. При температуре $T_n = 250$ °C и содержании галлия более 4

ат.%, избыточный галлий создает на растущей поверхности новые центры кристаллизации, что приводит к уменьшению размеров зерен.

Было исследовано влияние температуры подложек на электрические характеристики слоев GZO, с 3 ат.% Ga.

Графики зависимости удельного сопротивления слоев ρ , концентрации свободных электронов n и их подвижности μ от температуры синтеза приведены на рисунке 23.

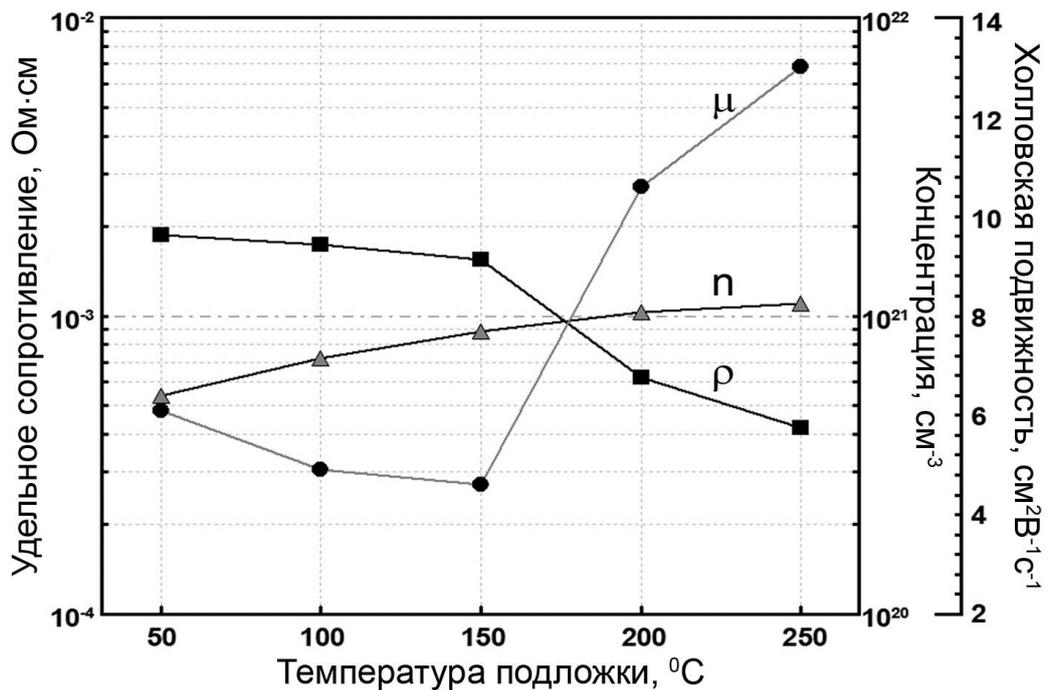


Рисунок 23 – Зависимость удельного сопротивления ρ , концентрации свободных электронов n и их подвижности μ в слоях GZO с 3 ат.% Ga, от температуры подложек

Особый интерес представляет аномальное снижение подвижности в интервале температур 50 °C ÷ 150 °C, в то время как концентрация носителей монотонно возрастает с ростом температуры синтеза. При $T_{\text{п}} \geq 150$ °C происходит монотонный рост подвижности и концентрации с признаками насыщения при $T_{\text{п}} = 250$ °C. Снижение подвижности в интервале температур 50 °C ÷ 150 °C может быть связано с ростом рассеяния носителей на ионах примеси, в отсутствие существенного улучшения структурного совершенства слоев, что подтверждается данными XRD, приведенными на рисунке 24.

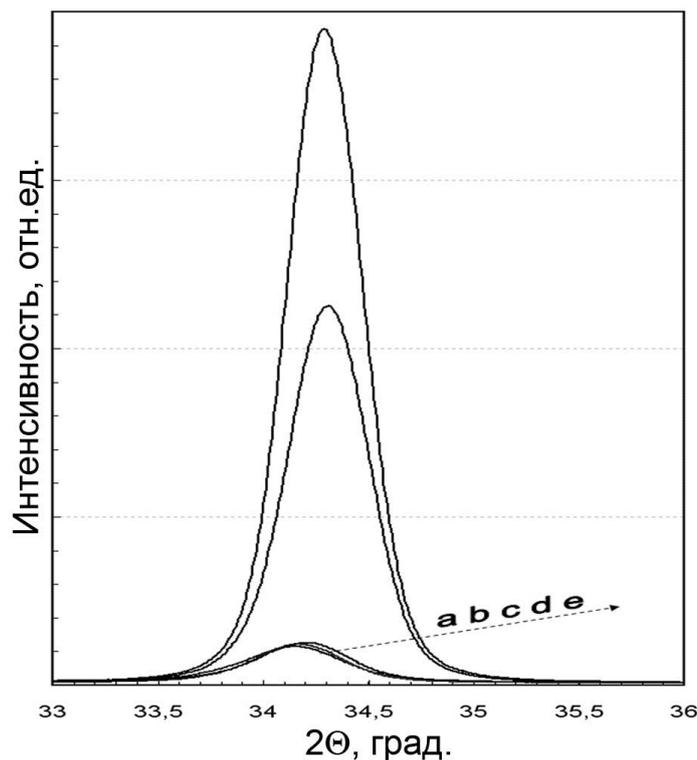


Рисунок 24 – Профили рефлекса (002) ZnO в слоях GZO с 3 ат.% Ga в зависимости от температуры подложки: a – 50 °C, b – 100 °C, c – 150 °C, d – 200 °C, e – 250 °C

Интенсивность рефлекса (002) остается практически неизменной для температур подложек – 50 °C, 100 °C и 150 °C. При дальнейшем росте температуры происходит резкое возрастание интенсивности рефлекса. При этом можно видеть, что рост кристаллического совершенства с ростом температуры синтеза коррелирует с ростом подвижности свободных электронов в слоях.

Электрические характеристики слоев на основе оксида цинка в значительной степени зависят от содержания кислорода в составе потока реагентов.

Влияние уровня содержания кислорода в составе рабочего газа Ar-O₂ на проводимость слоев, синтезированных при T_п = 50 °C, показано на рисунке 25.

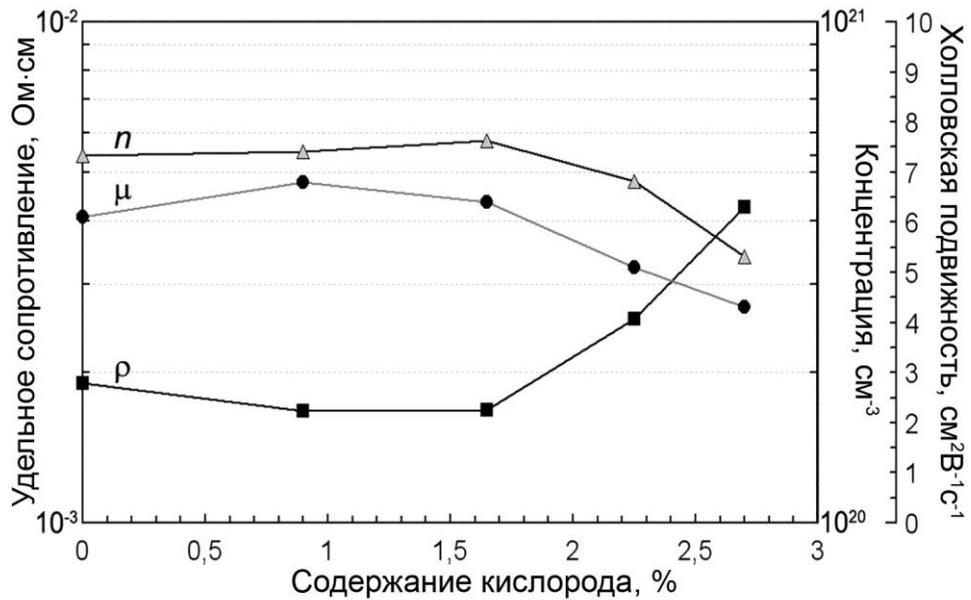


Рисунок 25 – Зависимость холловских параметров слоев GZO с 3 ат.% Ga, синтезированных при $T_{\text{sub}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, от содержания O_2 в составе рабочего газа

Минимум сопротивления и максимум подвижности свободных электронов наблюдаются в слоях, синтезированных при содержании кислорода на уровне 1%. Увеличение содержания кислорода в составе рабочего газа приводит к росту сопротивления слоев, связанному как с уменьшением концентрации собственных донорных центров, обусловленных дефицитом кислорода, так и с формированием на границах зерен высокоомных барьерных фаз, снижающих подвижность носителей в слоях.

Спектры пропускания и отражения слоев с различным содержанием галлия в диапазоне 370-1170 нм показаны на рисунке 26. Средние значения оптического пропускания в видимом диапазоне длин волн (400 нм ÷ 700 нм) приведены в таблице 1.

Приведенные данные показывают, что оптические характеристики синтезированных слоев отвечают требованиям, предъявляемым к прозрачным электродам для систем отображения информации и тонкопленочных преобразователей солнечной энергии.

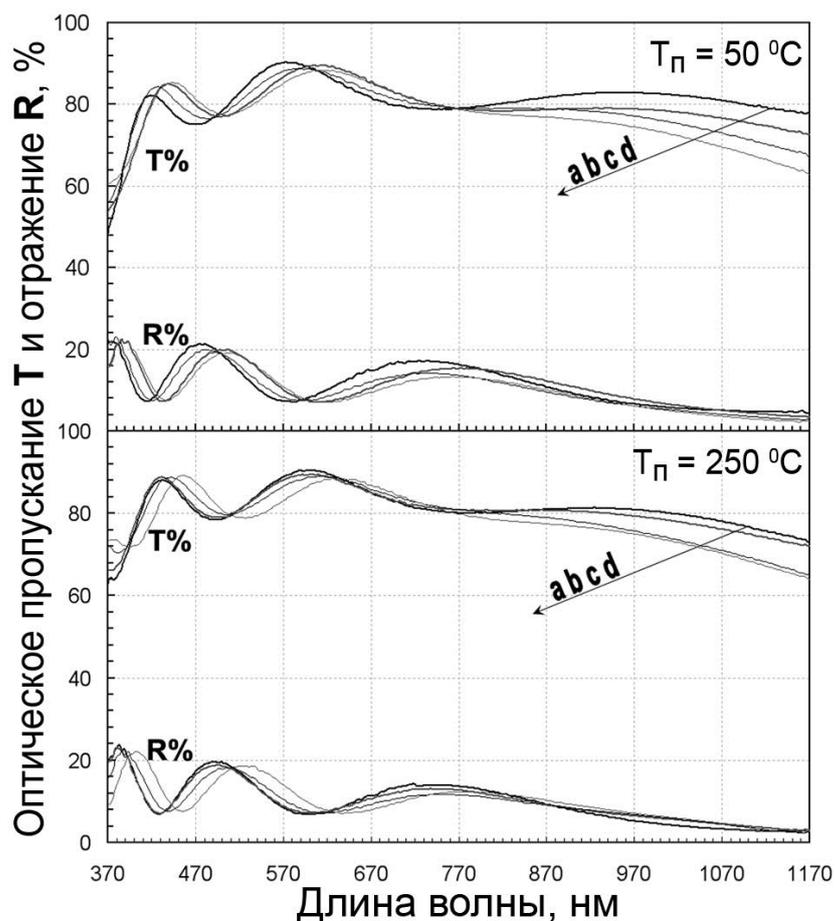


Рисунок 26 – Спектры пропускания и отражения слоев GZO с различным содержанием галлия, синтезированных при $T_p = 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_p = 250\text{ }^\circ\text{C}$ в диапазоне длин волн 370-1170 нм ; а – 3 ат.%, b – 4 ат.%, c – 5 ат.%, d – 6 ат.%

Таблица 1. Средние значения оптического пропускания слоев GZO с содержанием Ga от 3 до 6 ат.% в спектральном диапазоне 400÷700 нм без вычета вклада подложек

Спектральный диапазон, nm	$T_{\text{подл}}$, $^\circ\text{C}$	Среднее оптическое пропускание %			
		GZO (3at.%)	GZO (4at.%)	GZO (5at.%)	GZO (6at.%)
400-700	50	81,20	83,25	83,08	82,91
	250	83,28	84,95	84,88	83,87

Проведенные исследования показывают следующее:

1. С ростом температуры синтеза минимум удельного сопротивления достигается при меньших концентрациях галлия.

2. Минимум удельного сопротивления для слоев, синтезированных при $T_n = 50$ °С, достигается при содержании Ga на уровне 6 ат.%, а для слоев, синтезированных при $T_n = 250$ °С - на уровне 3 ат.%.

3. При всех температурах синтеза максимальная проводимость и максимальное структурное совершенство достигаются при одинаковом содержании галлия.

3.4 Двухслойные тонкопленочные структуры GZO / ITO

Использование слоев на основе оксида цинка в некоторых приложениях ограничивается его относительно низкой химической стойкостью. В качестве возможного решения проблемы нами предложено использование двухслойных тонкопленочных структур GZO/ ITO.

Для магнетронного синтеза двухслойных тонкопленочных структур были использованы керамические мишени ITO (90 % In_2O_3 – 10 % SnO_2 , «JE», Япония) и GZO (3 ат.% Ga, «ПОЛЕМА», Россия). Синтез слоев проводился на подложки из стекла Corning 1737 и термоокисленного кремния (для SEM) в атмосфере аргона, при давлении в камере 0,2 Па. Температура синтеза составляла $T_n = 250$ °С.

Также были проведены исследования условий зарождения и коалесценции тонких слоев ITO на подслоях GZO которые показали, что полная коалесценция зародышей и формирование сплошного слоя ITO происходит при толщине 25 нм. Для анализа химической стойкости синтезированных слоев было проведено стандартное тестирование на травление в 0.1 мольном растворе щавелевой кислоты.

Сравнительные характеристики слоев GZO с 3 ат.% Ga, ITO и двухслойных структур GZO /ITO до и после травления приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительные характеристики слоев GZO, ITO и двухслойных структур GZO/ITO до и после травления в 0.1 мольном растворе щавелевой кислоты.

Тип слоя	Скорость роста (нм/мин)	Толщина после напыления (нм)	Толщина после 60сек. травления (нм)	Скорость травления (нм/мин)	ρ после напыления $\times 10^{-4}$ Ом·см	ρ после 60сек. травления $\times 10^{-4}$ Ом·см
GZO (3 ат.% Ga)	1,76	165	150	15	2.89	3.94
ITO	1,67	25	25	0	8.25	
GZO/ITO	-	190	190	0	3.08	3.10

SEM – микрофотографии поверхности и торцевых сколов слоев GZO и двухслойных структур GZO / ITO до и после травления приведены на рисунке 27.

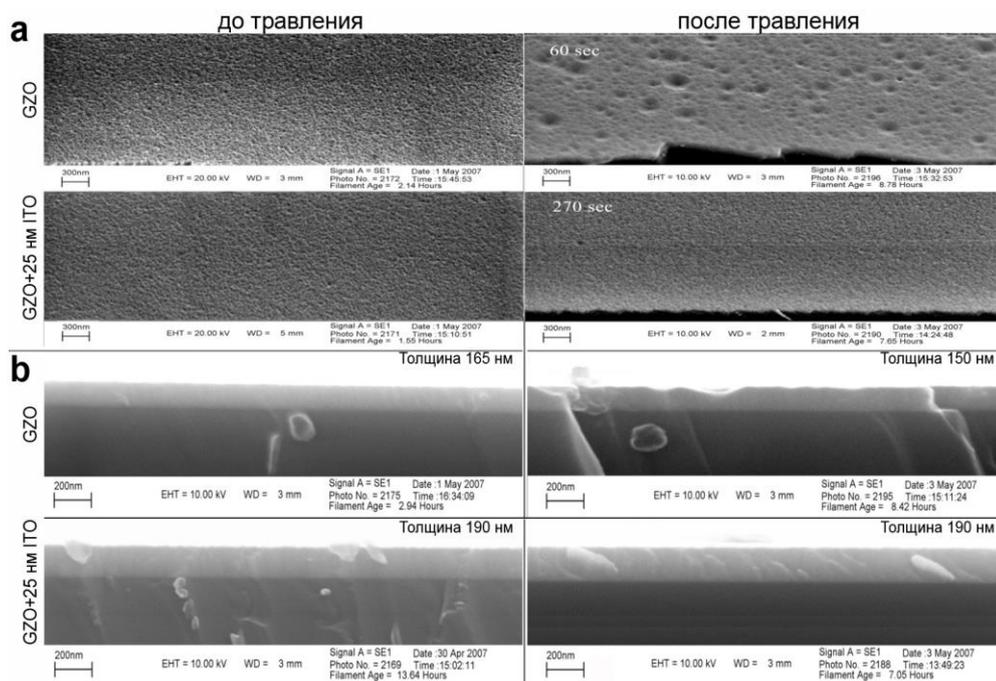


Рисунок 27 – SEM-микрофотографии поверхности (a) и сколов (b) одиночного слоя GZO и двухслойной структуры GZO/ITO до и после химического травления

Проведенные исследования показали высокую химическую стойкость и стабильность электрических характеристик двухслойных тонкопленочных структур GZO/ITO.

3.5 Тестирование слоев AZO и GZO

Для сравнительной оценки стабильности электрических характеристик слоев AZO (3 ат.% Al) и GZO (3 ат.% Ga), синтезированных в оптимальных условиях ($T_{\text{п}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{Ar}} = 0,2 \text{ Па}$), было проведено 1000-часовое тестирование слоев в условиях высокой влажности (95 %), при температуре $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в соответствии со стандартом IEC 1646 [163-165]. Блок схема стенда для тестирования приведена на рисунке 28.

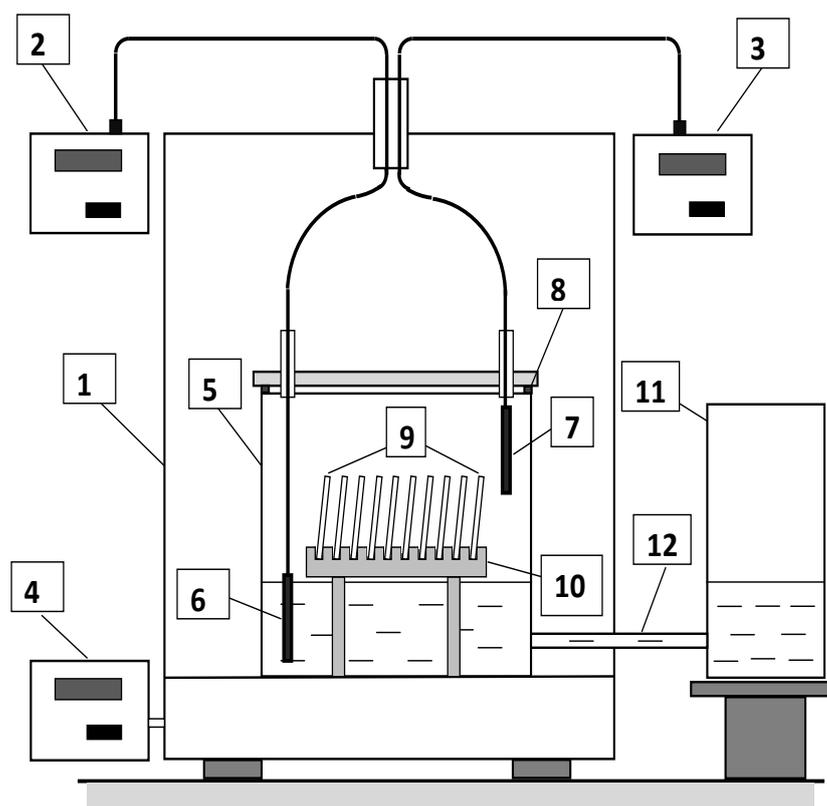


Рисунок 28 – Блок-схема стенда для тестирования тонких пленок в условиях высокой температуры и влажности

1 - термошкаф СНОЛ 350, 2,3 - измерители температуры ТРМ-210 ОВЕН, 4 - измеритель регулятор температуры ТРМ-250ОВЕН, 5 - стакан из термостойкого стекла, 6,7 - датчики температуры, 9 - образцы пленок на подложках из стекла CORNING, 10 – кассета из фторопласта, 11 - емкость из стекла для контроля и поддержания уровня воды, 12 - силиконовая трубка.

Измерение удельного сопротивления слоев проводилось через каждые 100 часов. Результаты тестирования приведены на рисунке 29.

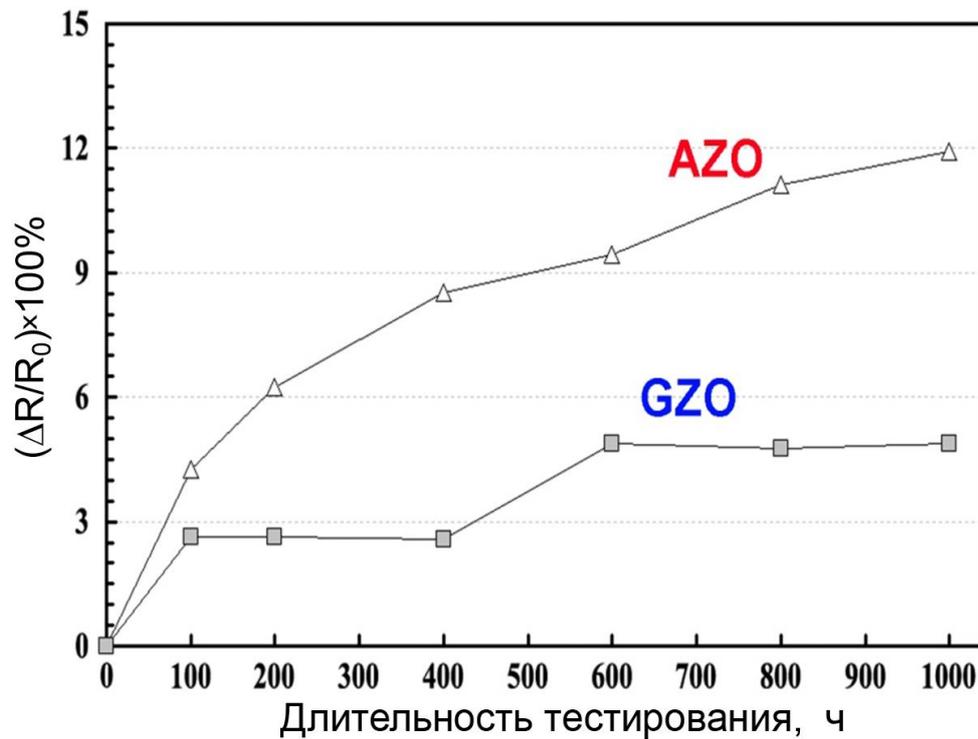


Рисунок 29 – Динамика изменения удельного сопротивления слоев AZO (3 ат.% Al) и GZO (3 ат.% Ga) в процессе тестирования в условиях высокой влажности (95 %), при температуре 90 °С в соответствии со стандартом IEC 1646

Проведенные исследования показали, что стабильность электрических характеристик слоев GZO заметно выше. Мы полагаем, что это объясняется более высокой химической активностью алюминия и более низкой плотностью слоев AZO [164].

3.6 Выводы по главе 3

Исследованы механизмы формирования, структура и свойства слоев AZO и GZO, с различным уровнем содержания легирующей примеси, синтезированных в широком интервале температур.

1. Установлено, что при низких температурах синтеза ($T_{\text{п}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$), введение в состав слоев ZnO легирующей примеси (алюминия до 3 ат.%, галлия до 6 ат.%) приводит к улучшению кристаллической структуры слоев.

2. Показано, что с ростом температуры синтеза максимум кристаллического совершенства и минимум удельного сопротивления слоев достигаются при меньших уровнях легирования.

3. Различия в поведении примеси в слоях AZO и GZO обусловлены более высокой химической активностью алюминия, а также близостью ионных радиусов Zn^{2+} и Ga^{3+} .

\

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ Zn/O₂ В СОСТАВЕ ПОТОКА РЕАГЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Можно констатировать, что экстенсивный путь совершенствования характеристик прозрачных проводящих слоев, основанный на оптимизации состава и уровня содержания легирующих примесей, практически пройден. Поэтому, для разработки новых материалов и технологий синтеза слоев на основе ZnO необходимо изменить концепцию поиска решений.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что главным препятствием, ограничивающим дальнейшее улучшение электрических и оптических характеристик слоев TCO на основе ZnO, полученных методом магнетронного распыления, в условиях далеких от равновесных, является их столбчатая структура [166-168]. На рисунке 30 показана типичная структура слоев AZO, полученных методом магнетронного распыления.

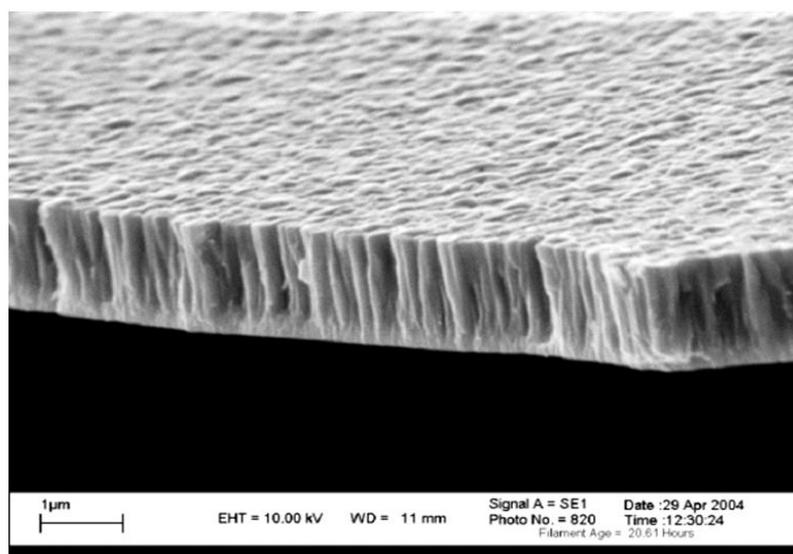


Рисунок 30 – Микрофотография скола слоя ZnO: Al (3 ат.% Al), полученного методом dc магнетронного распыления керамической мишени AZO при $T_{\text{п}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Столбчатая структура слоев также ограничивает разрешение процессов фотолитографии и является серьезным препятствием роста степени интеграции при формировании тонкопленочных структур на основе ZnO. Согласно литературным данным по статистическому моделированию методом Монте-Карло [169], столбчатая структура слоев, синтезированных при относительно низких температурах подложек, обусловлена малой длиной миграции осаждаемых атомов по поверхности роста. При распылении стехиометричных мишеней (равенстве содержания цинка и кислорода в составе потока реагентов), формирование слоев происходит, в основном, из молекул и кластеров ZnO, подвижность которых на поверхности роста намного меньше подвижности атомов цинка [166].

Известно, что рост из жидкой фазы, в условиях близких к равновесным, способствует улучшению кристаллического совершенства слоев [170]. Согласно [171] жидкая фаза на растущей поверхности двойных соединений может образовываться из-за нарушения стехиометрии. Таким способом были синтезированы слои PbS, PbSe, CdP. Поэтому нами было сделано предположение, что наличие избыточного цинка в составе потока реагентов, при определенной температуре подложек, может способствовать увеличению подвижности осаждаемых атомов на поверхности роста.

4.1 Синтез слоев путем сораспыления мишеней GZO и Zn

Для исследования влияния соотношения Zn/O₂ в составе потока реагентов на морфологию и структуру слоев в настоящей работе были синтезированы слои GZO путем сораспыления керамической мишени GZO с 3 ат.% Ga и металлической цинковой мишени [162].

Диаметр мишеней составлял 30 мм, ток разряда составлял 50 мА для керамической мишени и варьировался в пределах $0 \div 90$ мА - для металлической мишени. Осаждение проводилось на подложки из окисленного кремния с толщиной оксидного слоя около 10 нм. Распыление велось в атмосфере аргона 5N при давлении в камере 0.5 Па. Синтез проводился при температуре подложки $T_{\text{п}} = 500$ °С, причем варьировался только разрядный ток цинковой мишени, при неизменных прочих режимах синтеза.

На рисунке 31 приведены электронные микрофотографии поперечных сколов слоев, синтезированных при $T_{\text{п}} = 500$ °С при различных значениях разрядного тока магнетрона с цинковой мишенью.

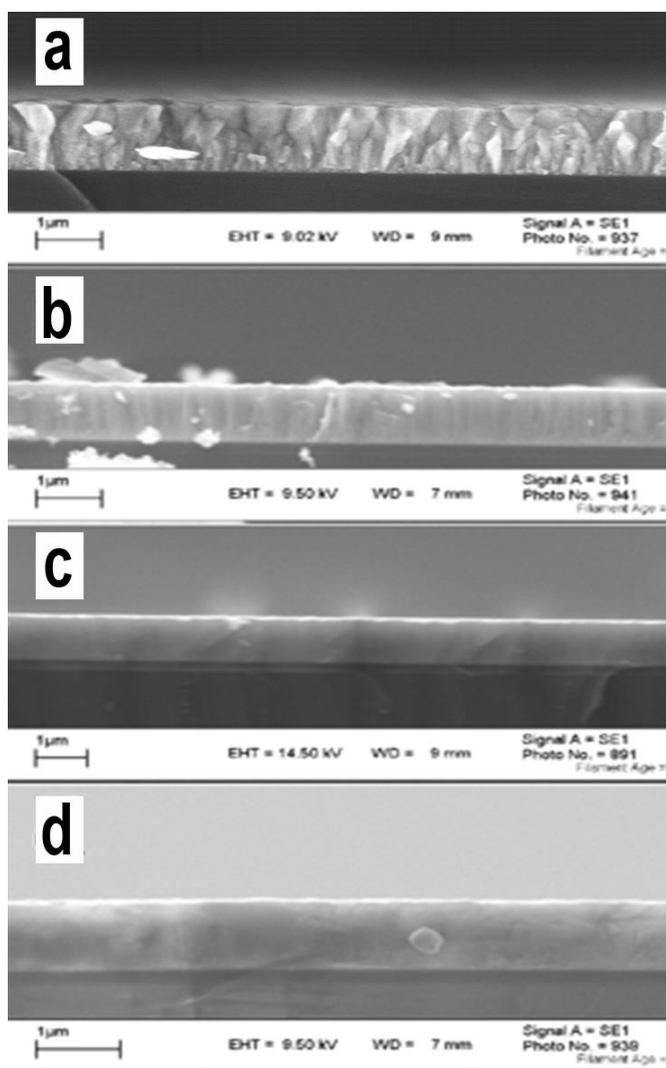


Рисунок 31 – Микрофотографии поперечных сколов слоев GZO, синтезированных при различных значениях тока распыления мишени Zn:

- a – $I_{\text{GZO}} = 50$ мА, $I_{\text{Zn}} = 0$ мА; b - $I_{\text{GZO}} = 50$ мА, $I_{\text{Zn}} = 25$ мА;
 c - $I_{\text{GZO}} = 50$ мА, $I_{\text{Zn}} = 50$ мА; d - $I_{\text{GZO}} = 50$ мА, $I_{\text{Zn}} = 90$ мА

По мере увеличения тока разряда цинковой мишени происходит уменьшение размеров столбов вплоть до их полного исчезновения при 50 мА.

При этом изменение условий синтеза, при избытке цинка в составе потока реагентов, обусловлено формированием на поверхности роста легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} , обеспечивающей протекание роста в соответствии с механизмом Вагнера «пар–жидкость–кристалл» (ПЖК).

Очевидно, что другим важным параметром, помимо соотношения паров цинка и кислорода, определяющим длину миграции атомов на поверхности роста является температура подложки. Поэтому, для изучения влияния температуры синтеза на структуру слоев, методом сораспыления при $I_{GZO} = 50$ мА и $I_{Zn} = 50$ мА, были синтезированы слои GZO при $T_{\text{п}} = 300$ °С и 500 °С. SEM - микрофотографии поверхностей и поперечных сколов слоев, синтезированных при различных температурах, приведены на рисунке 32.

При температуре подложки около $T_{\text{п}} = 300$ °С слои все еще имеют развитую поверхность и типичную столбчатую структуру.

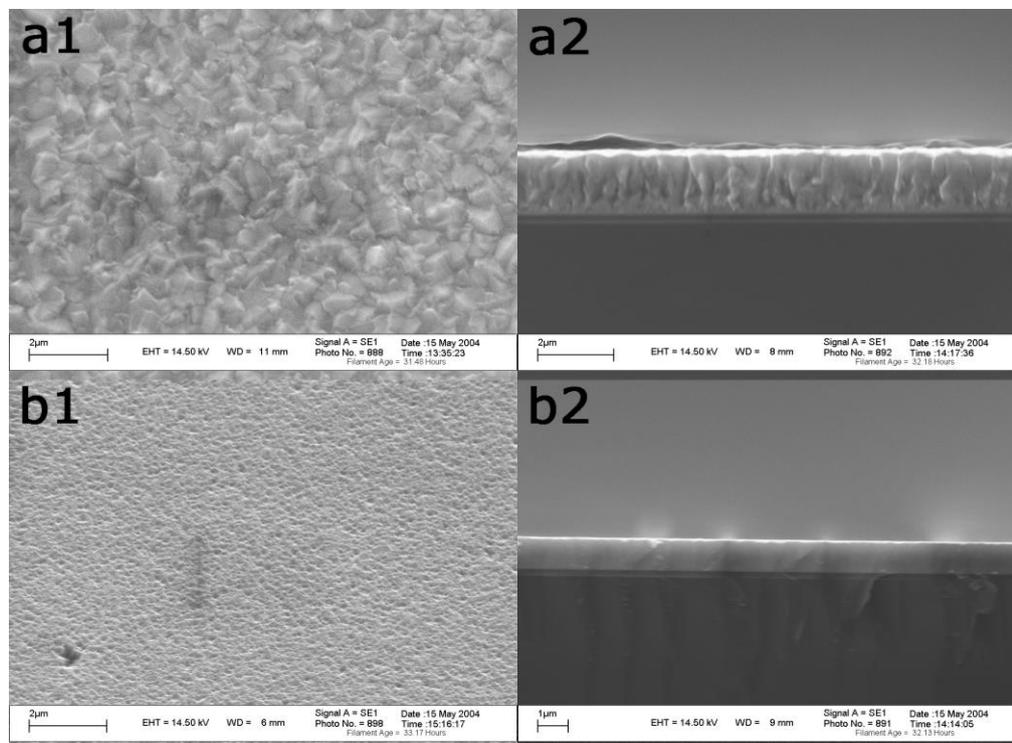


Рисунок 32 – Микрофотографии поверхностей (a1, b1) и сколов (a2, b2) слоев GZO, синтезированных методом сораспыления керамической мишени GZO и металлической цинковой мишени, при различных температурах подложки: $T_{\text{п}} = 300$ °С(a); $T_{\text{п}} = 500$ °С (b)

Увеличение температуры подложки до 500 °С приводит к существенному уменьшению рельефа поверхности и исчезновению столбчатой структуры.

Для рентгеноструктурных исследований ширины на половине высоты кривых качания слоев была использована установка КАРС-6. Данная методика описана в [172]. На рисунке 33 приведены результаты выполненных исследований.

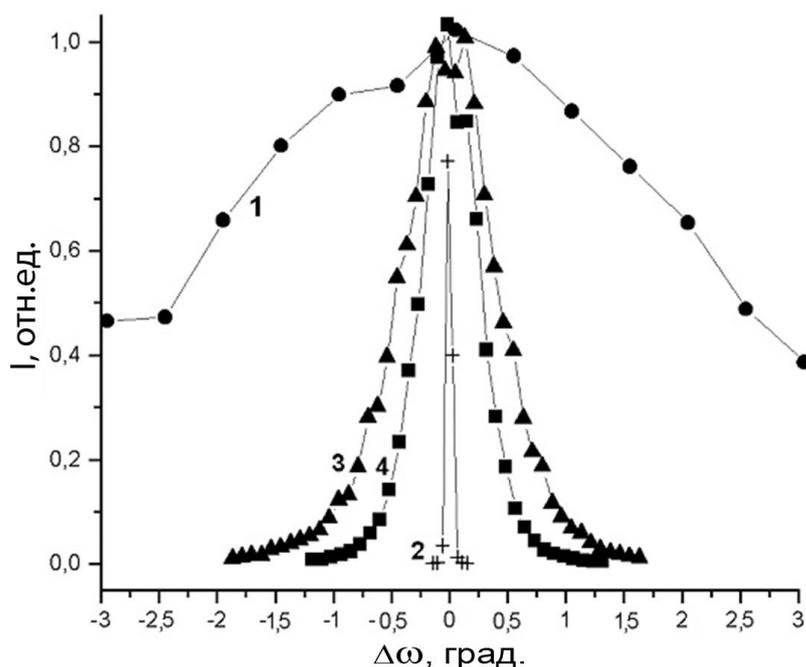


Рисунок 33 – Данные кривых качания для слоя GZO, синтезированного из керамической мишени (1), инструментальной кривой (2) и слоев, синтезированных сораспылением оксидной и цинковой мишеней при температурах 300°С (3) и 500°С (4)

Для оценки инструментальной функции использована эталонная подложка (111)Si.

Величина ширины на половине высоты кривых качания составили 1.20 ° и 0.80 ° для слоев, синтезированных методом сораспыления при температурах 300 °С (кривая 3) и 500 °С (кривая 4), соответственно. Ширина на половине высоты кривой качания для слоя, синтезированного из керамической мишени без сораспыления (кривая 1) значительно больше, что свидетельствует о росте структурного совершенства слоев при синтезе в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов.

Таким образом, синтез слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов, в оптимальном интервале температур подложек, протекает с формированием на поверхности роста квазиравновесной нестехиометричной легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} , способствующей увеличению длины миграции атомов на поверхности роста и подавлению процесса формирования столбчатой структуры. Этот вывод лег в основу патента на способ формирования совершенных слоев [173].

Сораспыление оксидной и металлической мишени сопряжено со значительными технологическими проблемами, связанными с однородностью состава потока реагентов и стабильностью ВАХ двух независимых разрядов. Сложность фиксации рабочей точки распыления металлической мишени связана с гистерезисными явлениями, обусловленными неконтролируемым переходом разряда из металлической моды в диэлектрическую и обратно. Поэтому нами была предпринята попытка создания двухфазных мишеней содержащих в своем составе и керамическую и металлическую фазы. Эта работа была разбита на три этапа:

1. Получение композиционных металлокерамических порошков с заданным соотношением фаз.
2. Синтез металлокерамических композиционных мишеней.
3. Исследование структуры и свойств слоев, синтезированных путем распыления металлокерамических мишеней с различным содержанием сверхстехиометрического цинка.

4.2 Динамика диспергирования и трансформации структуры при механохимической активации порошковых систем $ZnO - Zn$

Исследованию процессов диспергирования порошков ZnO при механической обработке в шаровых мельницах посвящено большое число работ [174 - 176].

В настоящей работе исследованы процессы диспергирования, трансформации структуры и фазового состава порошков в системе ZnO – Zn [177].

В качестве исходных реагентов использовались химически чистые (5N) субмикронные порошки оксида цинка со средним размером кристаллитов 500нм и порошки металлического цинка (4N) с характерным размером сферических гранул 3 – 15 мкм (рисунок 34).

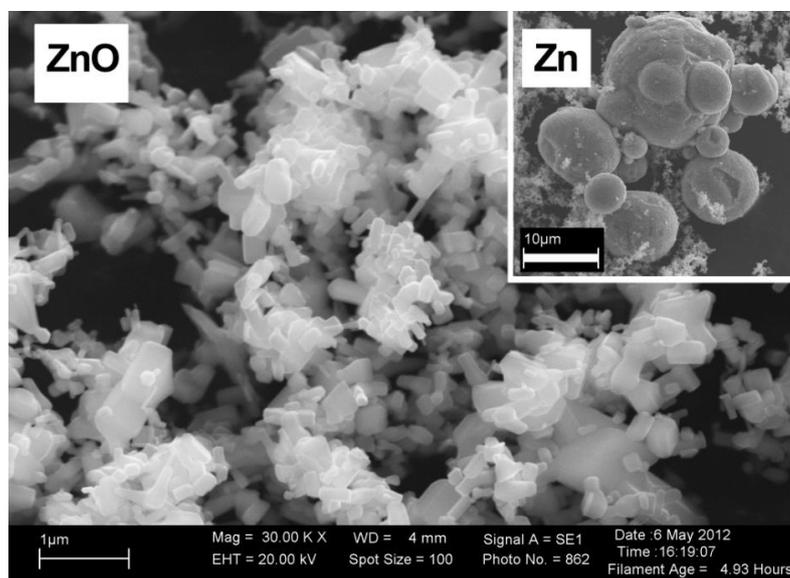


Рисунок 34 – Микрофотографии исходных порошков ZnO и Zn (на вставке).

Механохимическая активация выполнялась в атмосфере аргона, в шаровой мельнице при соотношении масс мелющих тел из стабилизированного иттрием диоксида циркония и порошковой смеси 10:1. Измельчение проводилось при избыточном давлении аргона в контейнере. Скорость вращения контейнера составляла 60 об/мин. Общее время активации составляло 90 часов

В ходе активации периодически проводился отбор проб для проведения промежуточных анализов. Для исследования процессов диспергирования частиц смеси в ходе механохимической активации использовался метод сканирующей

электронной микроскопии (электронный микроскоп Leo-1450) в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ, а также рентгенографический метод определения размеров структурных элементов (порошковый дифрактометр Shimadzu XRD7000), основанный на анализе уширения дифракционных рефлексов с помощью графического метода Вильямсона-Холла, с использованием значений ширины всех рефлексов ZnO, лежащих в области углов 2θ от 30° до 70° .

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что на начальном этапе механоактивации происходит окутывание крупных гранул Zn субмикронными кристаллитами ZnO (рисунок 35 б). На этом этапе процесса импульсное механическое воздействие мелющих тел на смесь приводит, главным образом, к диспергированию хрупкой оксидной фазы и деформации пластичной металлической фазы (рисунок 36, блок 18ч).

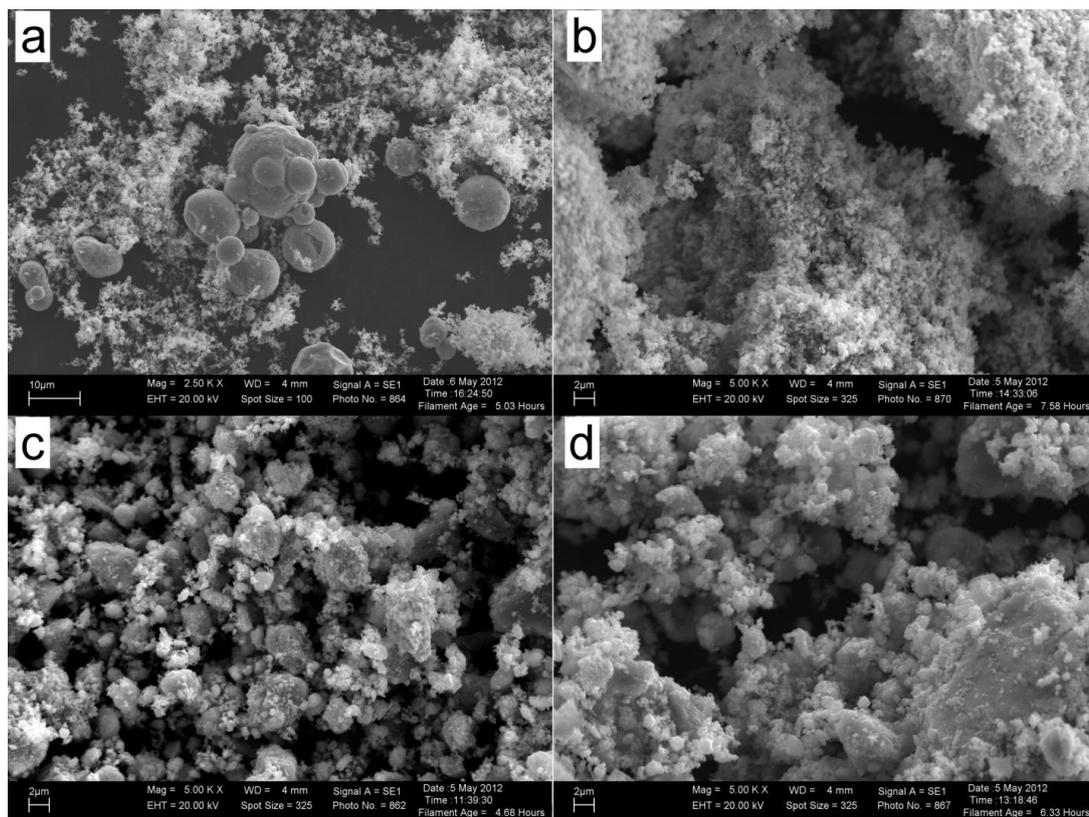


Рисунок 35 – Микрофотографии смеси ZnO-Zn при различных временах механоактивации: а – после предварительного перемешивания (увеличение $\times 800$); б – после 18 ч ($\times 1500$); в – после 36 ч ($\times 1500$); д – после 90 ч ($\times 1500$)

При длительности воздействия $t = 36$ часов смесь представляет собой агломерацию из крупных агрегатов размерами порядка нескольких микрометров. SEM - исследование отдельного агрегата показывает, что он состоит из частиц неправильной формы без четкой кристаллической огранки размерами порядка 100-150 нм (рисунок 35с и соответствующий блок рисунка 36). При дальнейшем увеличении времени механоактивации до 72 часов наблюдается некоторое увеличение размера агрегатов, но при этом происходит уменьшение среднего размера образующих его частиц. При увеличении длительности механообработки до $t = 90$ часов наблюдаемые на рисунке 35d агрегаты состоят из слипшихся частиц, с характерным размером менее 50 нм (рисунок 36, блок 90ч).

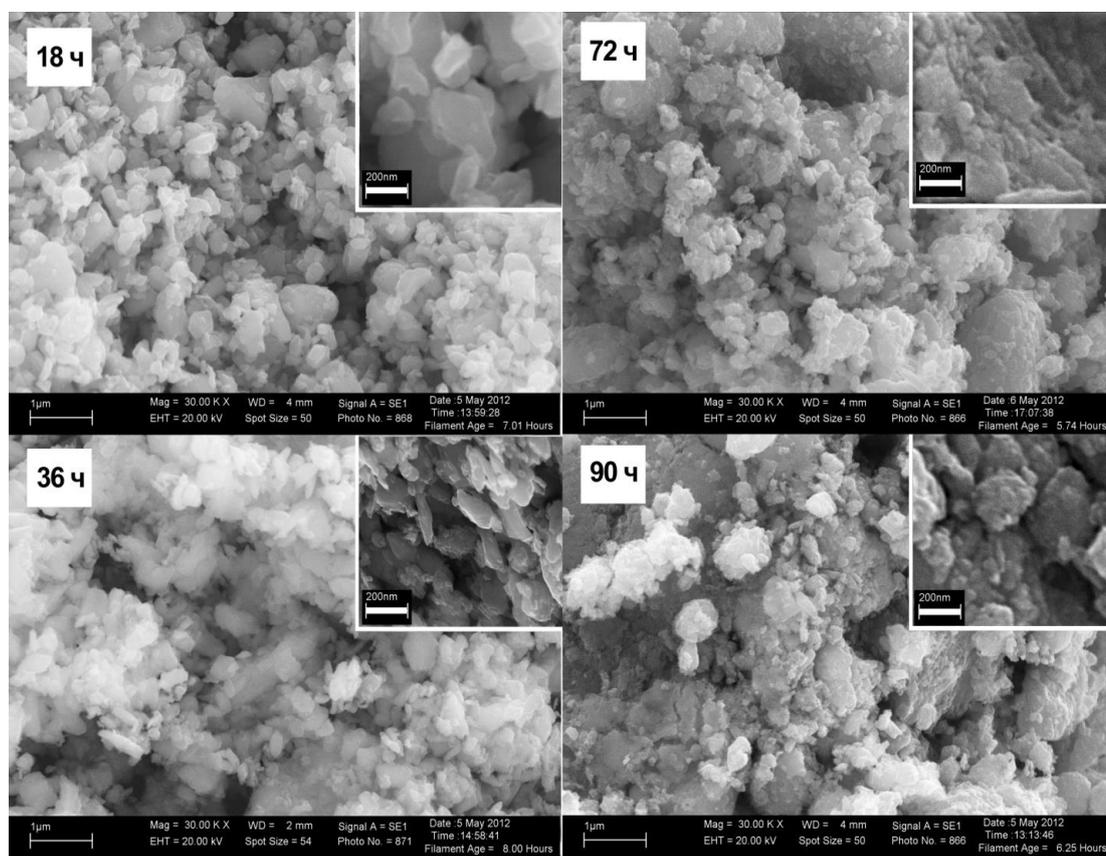


Рисунок 36 – Микрофотографии смеси ZnO-Zn при различных временах механоактивации (увеличение $\times 10000$). На вставке показаны отдельные области при увеличении $\times 40000$

Для более глубокого понимания процессов, происходящих при механической активации смеси ZnO - Zn, был выполнен рентгенофазовый анализ порошков на различных этапах механохимической активации. На рисунке 37

приведены дифрактограммы, показывающие трансформацию структуры и фазового состава порошковой смеси ZnO – Zn, в процессе механохимической активации в инертной атмосфере.

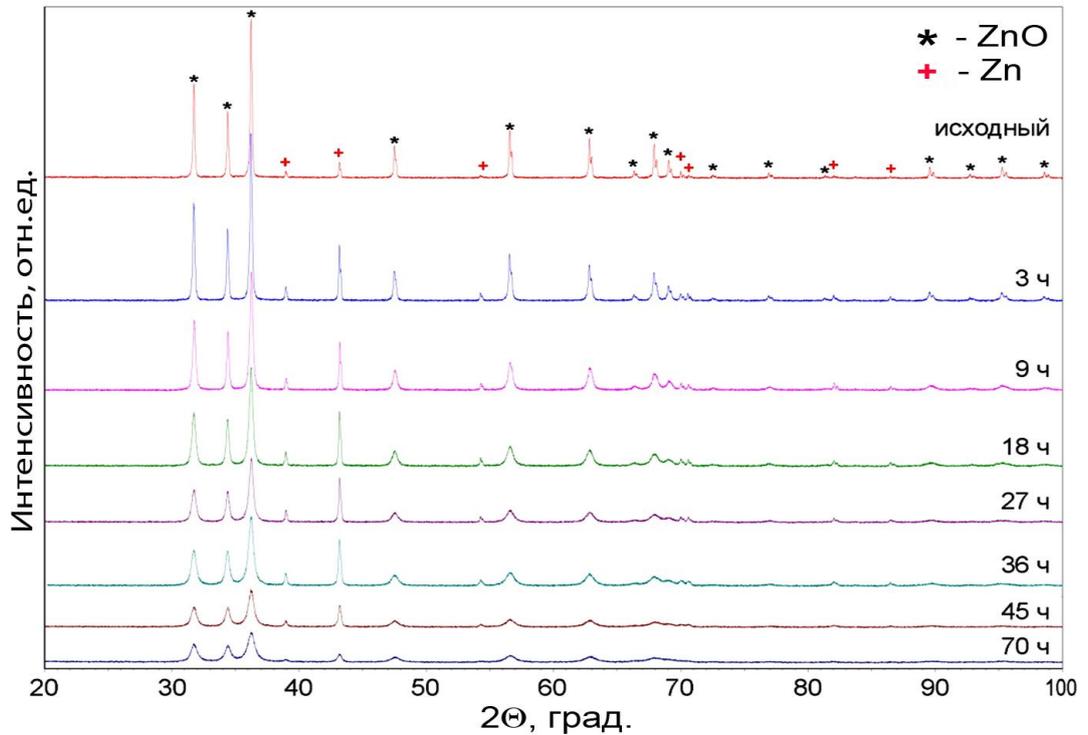


Рисунок 37 – Дифрактограммы смесей ZnO - Zn при различной длительности механохимической активации. Значком (*) отмечены рефлексы, соответствующие фазе ZnO, а значком (+) – рефлексы кристаллической фазы цинка

В исходной смеси присутствуют рефлексы обеих фаз, причем интенсивность рефлексов фазы ZnO заметно выше интенсивности рефлексов металлической фазы, что обусловлено начальным соотношением закладываемых в смесь масс порошков ($m_{\text{ZnO}} > m_{\text{Zn}}$). Механическое воздействие на начальном этапе (9 часов) приводит к росту интенсивности рефлексов, соответствующих фазе цинка, что свидетельствует о более равномерном распределении цинка по объему смеси. Дальнейшее воздействие (до 36 часов) приводит к изменению цвета смеси от серого до темно-серого. При этом наблюдается значительное уменьшение интенсивности (I) и увеличение полуширины FWHM для всех рефлексов фазы ZnO, при почти неизменных значениях I и FWHM рефлексов, соответствующих фазе металлического цинка. Однако SEM-микротографии

свидетельствуют об отсутствии монодисперсности смеси ZnO – Zn после 36 часовой активации. В смеси присутствуют как агломерированная нанокристаллическая фаза, так и более крупные микрокристаллиты (рисунок 35 b и c). Увеличение длительности механического воздействия до 45 часов и выше приводит к тому, что цвет обработанной смеси становится радикально черным. При этом на дифрактограммах смеси, наряду со снижением интенсивности и увеличением FWHM рефлексов ZnO, наблюдается более резкое уменьшение интенсивности рефлексов цинка.

На рисунке 38 показаны соотношения интенсивностей рефлексов (101)Zn и (101)ZnO и их ширины на половине высоты (FWHM) как функция времени механоактивации.

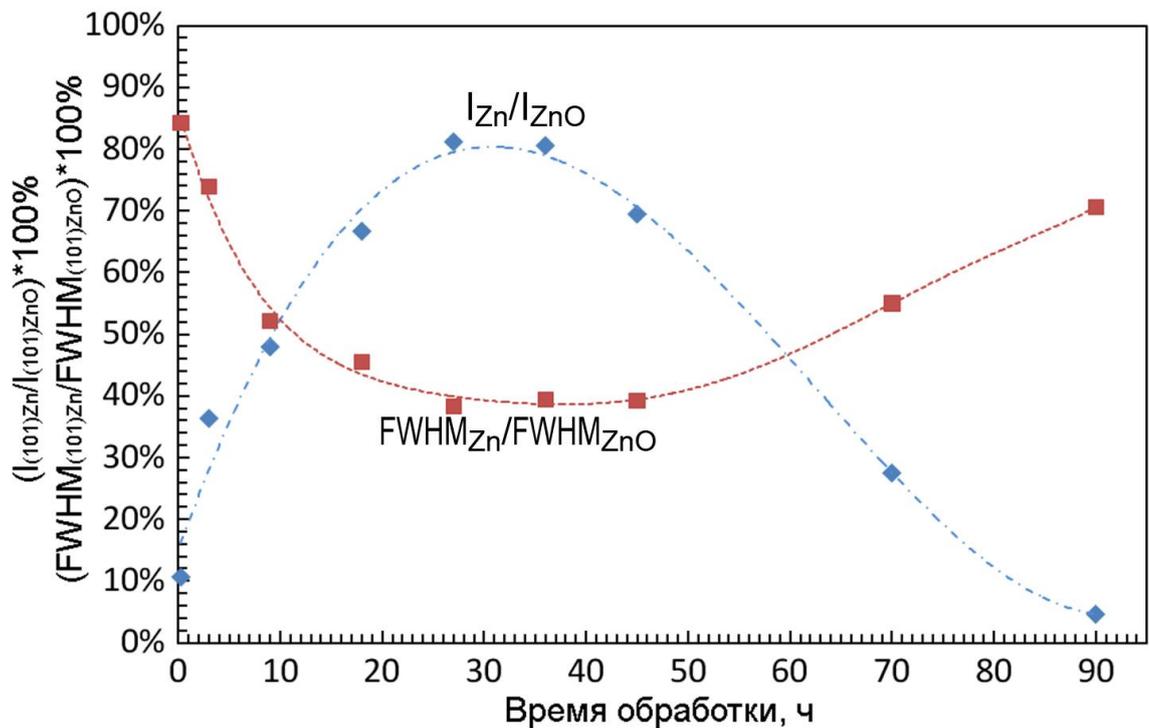


Рисунок 38 – Соотношение интенсивностей и полуширин рефлексов (101) Zn и (101) ZnO как функция времени механоактивации

На кривых, представленных на рисунке 38, в этой временной области можно видеть перегиб. После 90 часовой обработки рефлексы, соответствующие самостоятельной фазе Zn, уже не наблюдаются, что свидетельствует об аморфизации металлической фазы. На рисунке 39 представлены графики зависимости рассчитанных значений среднего размера кристаллитов ZnO и

микроискажений их кристаллической решетки от длительности механохимической активации. Проведенный анализ уширения рефлексов фазы ZnO в предположении, что частицы ZnO в результате механоактивации приобретают изотропную форму и величины микроискажений в различных кристаллографических направлениях близки, показал, что при временах обработки до 36 часов наблюдается уменьшение размера кристаллитов ZnO до 40 нм и рост величины микроискажений $(\Delta d/d) \times 100\%$ до 0,5%.

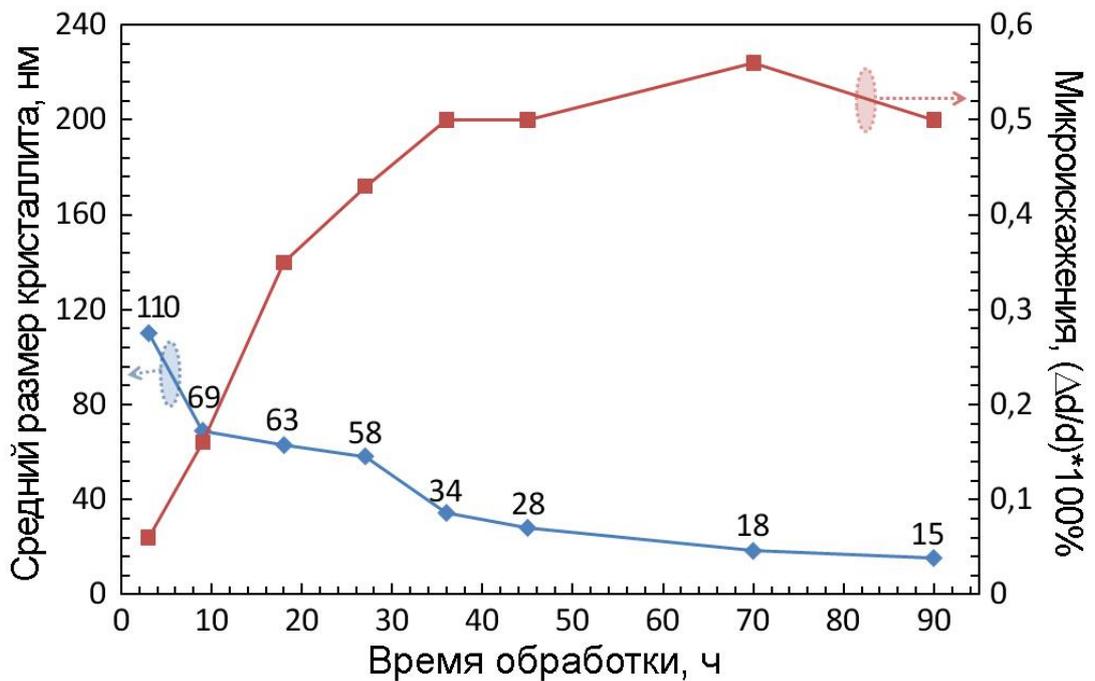


Рисунок 39 – Графики зависимости рассчитанных значений среднего размера кристаллитов ZnO и микроискажений их кристаллической решетки от длительности механохимической активации

Рентгеноструктурный анализ показал, что дальнейшее увеличение времени обработки до 90 часов приводит к плавному уменьшению размеров кристаллитов ZnO от 40 до 15 нм, при этом величина микроискажений остается на прежнем уровне (0,5 %).

Различие между вычисленной величиной размера зерен (15 нм) и данными полученными из SEM – изображений (50 нм) обусловлено тем, что рентгеноструктурный метод определения размера частиц дает усредненное значение для большого ансамбля частиц, которые, как мы видим на SEM-снимках, имеют значительный разброс по дисперсности и анизотропию формы.

Кроме того, метод электронной микроскопии не выявляет наличие субзерен внутри кристаллитов.

Оценка удельной поверхности смесей методом БЭТ (метод предложен Брунауэром, Эмметом и Тейлором) показала увеличение удельной поверхности в три раза – с $5 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходной смеси до $15 \text{ м}^2/\text{г}$ для смеси после 90 часов обработки.

Высокая реакционная способность полученных порошковых смесей подтверждается значительным (до 60°C) разогревом пробы прошедшей обработку в течение 70 и более часов, при разгерметизации контейнера на воздухе. При этом цвет смеси остается радикально - черным и не наблюдается никаких различий в дифрактограммах порошков, снятых сразу после отбора и после суточной выдержки на воздухе. По-видимому, при первом контакте с атмосферным кислородом происходит пассивация свободной поверхности цинка Zn, которая препятствует дальнейшему его окислению.

Выполненные исследования показали, что в результате механохимической активации в инертной атмосфере порошковых систем оксид – металл происходит эффективное диспергирование исходных компонентов, гомогенизация состава и формирование наноструктурированных композитных частиц, состоящих из сильно разупорядоченного кристаллического ядра с характерным размером 15 – 20 нм, и аморфной металлической оболочки, толщина которой зависит от уровня внесения металла.

4.3 Синтез металлокерамических мишеней GZO–Zn

Спекание многофазных систем состоящих из материалов с резко различающимися значениями температуры плавления и давления насыщенных

паров невозможно провести в равновесных условиях. Поэтому для синтеза металлокерамических мишеней была разработана и изготовлена лабораторная установка SPS (Spark Plasma Sintering) искрового плазменного синтеза (рисунок 40).



Рисунок 40 – Лабораторная установка искрового плазменного синтеза

Подготовка пресс-порошков для синтеза композитных металлокерамических мишеней GZO - Zn проводилась в два этапа:

1. Подготовка смеси ZnO:Ga с 3 ат.% Ga по методике, описанной в [133].
2. Внесение расчетного количества порошка металлического Zn и проведение механохимической активации смеси в атмосфере аргона в течение 24 часов.

Синтез проводился в атмосфере аргона, в графитовых пресс-формах, при одновременном воздействии на порошковый материал одноосного механического давления до 50 МПа и мощных кратковременных импульсов тока, плотностью до 1000 А/см².

При этом компактирование и спекание происходит в едином цикле.

Искровой плазменный синтез характеризуется минимальной длительностью высокотемпературной фазы технологического цикла (от 1 до 10 мин.) и

существенным снижением интегральной температуры синтеза, что способствует ингибированию процесса роста зерен.

Кроме того пропускание через синтезируемый материал мощных токовых импульсов способствует активации твердофазных диффузионных процессов и газофазных микроплазменных физико-химических реакций.

Блок – схема установки SPS – спекания представлена на рисунке 41.

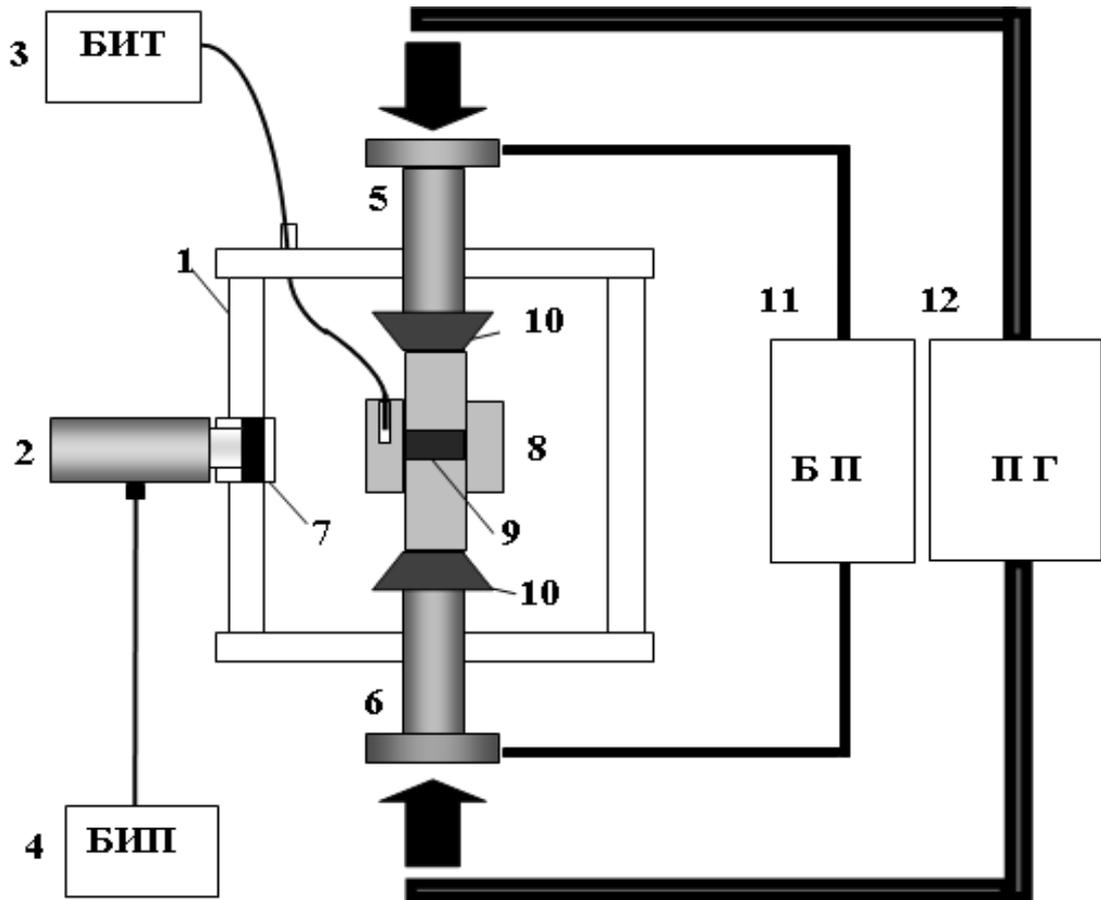


Рисунок 41 – Блок схема установки SPS

1-водоохлаждаемая вакуумная камера, 2-пирометр Кельвин АРТО-1800Т, 3-измеритель температуры ОВЕН ТРМ–210 с термопарой ХА, 4-блок индикации пирометра Кельвин АРТО- 1800Т, 5,6-верхний и нижний водоохлаждаемые подвижные электроды, 7- кварцевое окно, 8-графитовая пресс-форма в сборе, 9-образец, 10–графитовые элементы, 11-блок питания, 12-пресс гидравлический

На начальном этапе спекание системы происходит в основном за счет искровых разрядов между частицами, но по мере уплотнения превалирующим становится джоулево тепло (рисунок 42).

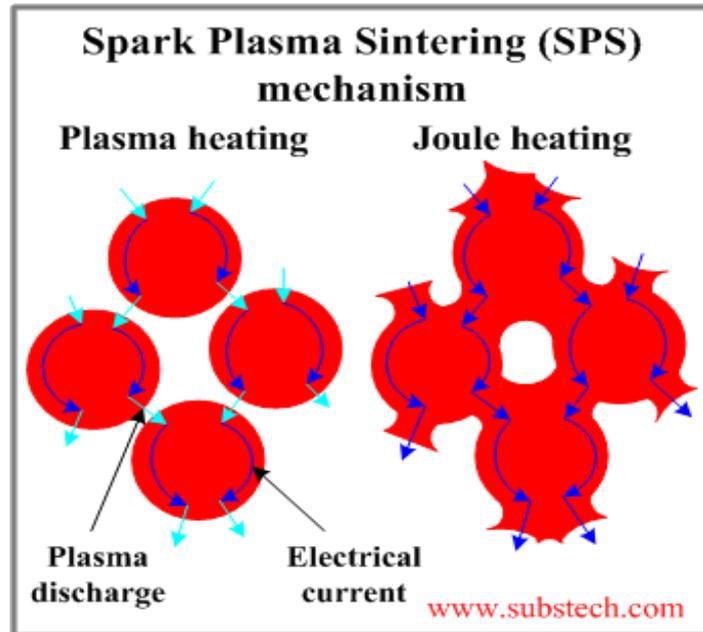


Рисунок 42 – Механизм SPS - синтеза. Электрофизические процессы, преобладающие на разных этапах искрового плазменного синтеза

В настоящей работе были исследованы процессы SPS-спекания композиционных металлокерамических систем GZO (3 ат.% Ga) – Zn, с различным содержанием металлической фазы.

Порядок операций при SPS – спекании был определен в следующей последовательности:

1. Засыпка навески порошковой смеси в пресс-форму.
2. Установка пресс-формы в рабочую камеру между подвижными электродами, установка давления прессования на уровне 5 МПа, откачка рабочей камеры до остаточного давления не более 1 Па.
3. Поднятие температуры до 200 °С и выдержка в этом режиме в течение 3 мин., для удаления из пор адсорбированных газов и паров воды.
4. Выход на рабочий температурный режим со скоростью 50 град./мин.
5. Выход на рабочее давление прессования.
6. По окончании процесса синтеза, выключение нагрева.
7. При достижении температуры 50 °С, снятие давления с пресс-формы и извлечение образца.

Действующими факторами при SPS – спекании являются температура и длительность процесса синтеза, а также давление прессования.

В таблице 3 представлены данные по зависимости плотности металлокерамических композитов GZO – Zn, с различным содержанием металлической фазы, от температуры синтеза.

Таблица 3 – Влияние температуры синтеза на плотность композитов GZO – Zn с 3 ат.% Ga и различным содержанием Zn. В скобках приведена относительная плотность образцов в % к теоретической плотности для данного состава

Содержание цинка, вес. %	$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	ρ , г/см ³ (($\rho / \rho_{\text{теор}}$) x100 %)			
		T _s = 600 °C	T _s = 700 °C	T _s = 800 °C	T _s = 900 °C
0	5,68	4,42 (77,8)	4,85 (85,4)	5,18 (91,2)	5,35 (94,2)
5	5,75	4,82 (83,8)	5,25 (91,3)	5,46 (94,9)	5,54 (96,3)
10	5,83	5,23 (89,7)	5,52 (94,7)	5,76 (98,8)	-
20	5,97	5,48 (91,8)	5,74 (96,1)	5,91 (99,0)	-
30	6,12	5,63 (92,0)	5,92 (96,7)	6,07 (99,2)	-

Режимы синтеза: давление прессования - 50МПа, скорость нарастания температуры - 50 градусов в минуту, длительность выдержки при максимальной температуре – 300 секунд.

При температуре синтеза 900 °C часть металлического цинка из образцов с содержанием цинка 10%, 20% и 30% выдавливается из прессформы.

По результатам, приведенным в таблице 3, можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение температуры синтеза с 600 °C до 800 °C приводит к увеличению плотности всех образцов, причем плотность образцов растет и с ростом содержания металлической фазы.

2. Увеличение содержания цинка приводит к снижению температуры достижения максимальной плотности.

Данные по зависимости плотности металлокерамических композитов от давления прессования представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние давления прессования на плотность композитов GZO -Zn с 3 ат.% Ga и различным содержанием Zn

Содержание цинка, вес. %	$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	ρ , г/см ³ ($(\rho / \rho_{\text{теор.}}) \times 100\%$)		
		P = 20 МПа	P = 35 МПа	P = 50 МПа
0	5,68	4,94 (87,0)	5,09 (89,6)	5,18 (91,2)
5	5,75	5,22 (90,8)	5,34 (92,9)	5,46 (94,9)
10	5,83	5,52 (95,7)	5,68 (97,4)	5,76 (98,8)
20	5,97	5,78 (96,8)	5,85 (98,0)	5,91 (99,0)
30	6,12	5,94 (97,1)	6,03 (98,5)	6,07 (99,2)

Режимы синтеза: температура синтеза – 800 °С, скорость нарастания температуры - 50 градусов в минуту, длительность выдержки при максимальной температуре - 300 секунд.

В зависимости плотности композита от давления прессования можно отметить следующие закономерности:

1. Плотность всех образцов растет с ростом давления прессования.
2. С ростом содержания цинка в композите снижается зависимость плотности композита от давления прессования.

В таблице 5 представлены данные по зависимости плотности металлокерамических композитов GZO – Zn с различным содержанием металлической фазы от длительности процесса синтеза.

Режимы синтеза: давление прессования – 50 МПа, температура синтеза – 800 °С, скорость выхода на режим - 50 градусов в минуту.

Таблица 5 – Влияние длительности процесса синтеза на плотность металлокерамических композитов GZO – Zn с 3 ат.% Ga и различным содержанием Zn

Содержание цинка, вес. %	$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	ρ , г/см ³ (($\rho / \rho_{\text{теор}}$) x100 %)		
		t = 30 с	t = 300 с	P = 600 с
0	5,68	4,87 (85,7)	5,18 (91,2)	5,28 (93,0)
5	5,75	5,11 (88,9)	5,46 (94,9)	5,49 (95,5)
10	5,83	5,43 (93,1)	5,76 (98,8)	5,78 (99,1)
20	5,97	5,75 (96,3)	5,91 (99,0)	5,90 (98,8)
30	6,12	5,92 (96,7)	6,07 (99,2)	6,07 (98,4)

Здесь необходимо отметить следующее:

1. Увеличение длительности процесса синтеза с 30 с до 300 с приводит к увеличению плотности всех образцов, причем плотность образцов растет с ростом содержания цинка.

2. Увеличение содержания цинка уменьшает зависимость плотности композитов от длительности процесса синтеза.

3. При дальнейшем увеличении длительности синтеза до 600 секунд относительная плотность образцов содержащих 20% и 30% цинка снижается относительно расчетной, причем тем значительнее, чем больше содержание цинка. Снижение плотности сопровождается также снижением веса образцов. Мы полагаем, что это связано с частичным испарением цинка.

На рисунке 43 представлены дифрактограммы исходной порошковой смеси GZO (3 ат. Ga) - Zn (30 вес. %) после механохимической активации в течение 36 часов, и металлокерамических композитов, полученных методом SPS - синтеза при различной температуре. В спектрах исходного порошка и синтезированных металлокерамических образцов наблюдаются рефлексы металлического цинка, т.е. система остается двухфазной.

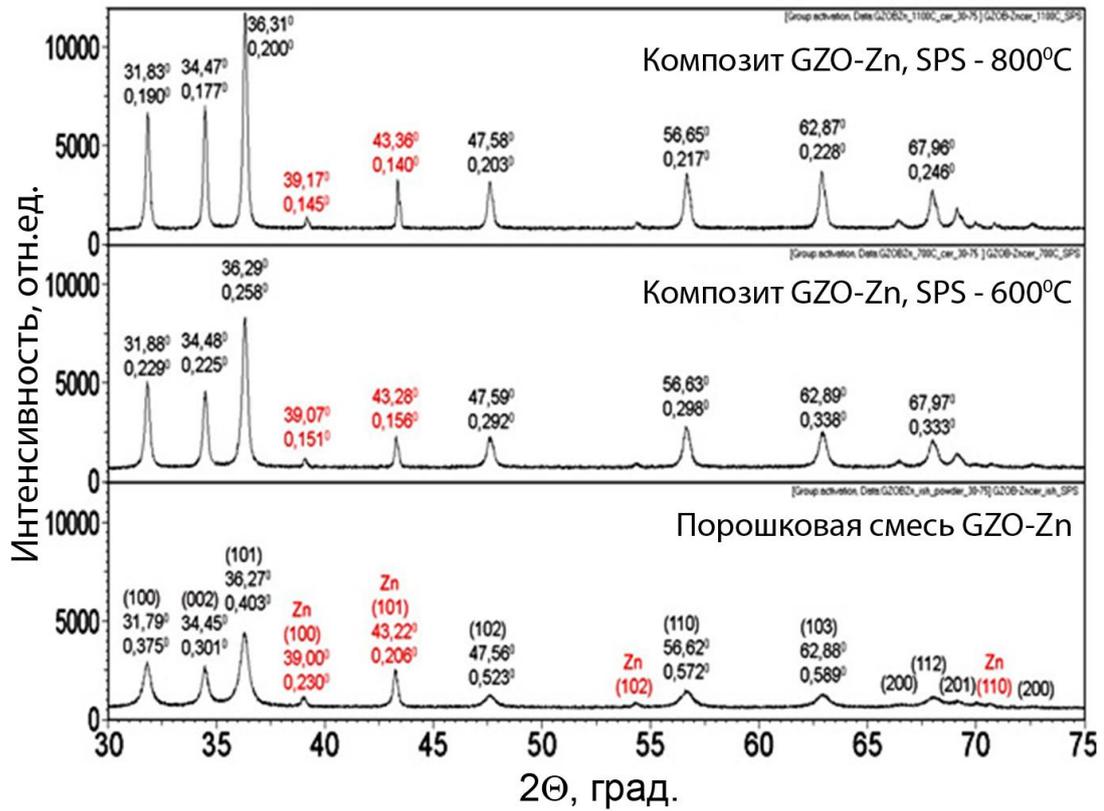


Рисунок 43 – Дифрактограммы порошковой смеси GZO-Zn с 3 ат.% Ga и 30 вес.% Zn, и композитов, полученных методом SPS при различной температуре синтеза

С ростом температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности всех рефлексов и уменьшение их ширины на половине высоты, что свидетельствует об упорядочении и росте структурного совершенства кристаллитов.

Сравнительный анализ химического состава показал, что содержание металла в металлокерамических композитах, полученных методом SPS - синтеза в оптимальном режиме, соответствует его содержанию в исходной активированной смеси.

На основании полученных результатов разработана технология получения композитных металлокерамических мишеней с заданным соотношением керамической и металлической фаз [178].

4.4 Синтез слоев GZO методом dc магнетронного распыления металлокерамических мишеней GZO - Zn

Хронология развития dc магнетронных технологий формирования прозрачных электродов пролегла от реактивного распыления металлических мишеней к использованию керамических оксидных мишеней. Применение керамических мишеней (КМ) привело к росту воспроизводимости параметров и кристаллического совершенства синтезированных слоев [179].

Известно, что парциальное давление кислорода оказывает значительное влияние на процессы формирования, структуру и стехиометрию слоев оксида цинка [180,181]. Ключевым фактором, определяющим механизмы формирования слоев и их электрические характеристики, является соотношение величин парциальных давлений кислорода и паров цинка при синтезе слоев GZO [182-184]. Это обусловлено тем, что электрическая проводимость слоев TCO обеспечивается как внесением легирующих донорных примесей, так и наличием собственных дефектов, в виде кислородных вакансий [25].

В работах, приведенных выше, изменение стехиометрии состава потока реагентов проводилось путем внесения в состав рабочего газа заданного количества кислорода. Однако для достижения максимальной электрической проводимости большой интерес представляет не уменьшение, а увеличение отношения парциальных давлений Zn / O_2 [185]. В [162] было показано, что сораспыление керамической мишени (КМ) GZO и металлической мишени Zn методом магнетронного распыления приводит к существенному росту кристаллического совершенства слоев GZO. При этом вероятность десорбции избыточного цинка при температурах выше 200 °C велика, что исключает осаждение двухфазных систем ZnO - Zn [82].

В настоящей работе исследовано влияние условий синтеза на структуру, электрические и оптические характеристики слоев, синтезированных при магнетронном распылении металлокерамической мишени (МКМ) GZO (3 ат.% Ga) – Zn (5 вес. %) [186]. Мишень была получена методом SPS - синтеза. Режимы синтеза мишени: давление прессования составляло 50 МПа, температура синтеза $T_s = 800\text{ }^\circ\text{C}$, длительность выдержки при максимальной температуре 300 секунд.

Синтез слоев проводился при температуре подложек $T_{\text{п}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$. Давление в камере составляло 0,2 Па. Состав рабочего газа варьировался путем изменения соотношения парциальных давлений Ar/O₂. Ток разряда – 600 мА.

Для сравнения эффективности использования МКМ GZO - Zn и КМ GZO, в аналогичных условиях, были также синтезированы слои при распылении керамических мишеней (КМ) GZO с 3 ат.% Ga. Распыление КМ проводилось в атмосфере чистого Ar. Сравнение эффективности использования проводилось по величине отношения потери массы мишени к толщине синтезированного слоя. Эта величина названа ниже удельным расходом мишени.

На рисунке 44 приведены зависимости скоростей распыления мишеней и скоростей роста слоев, а также удельного расхода материала мишеней в зависимости от содержания кислорода в рабочей атмосфере Ar-O₂. Символом «звездочка» на графиках указаны величины, соответствующие распылению КМ GZO с 3 ат.% Ga. Из рисунка 44а видно, что максимальная скорость роста слоев достигается при содержании кислорода около 2,5 %. Из данных, приведенных на рисунке 44с, следует, что при этом удельный расход мишени снизился на 22 %. Можно видеть (рисунок 44 б), что по мере роста содержания кислорода до 10 % происходит ступенчатое снижение скорости распыления. Можно также отметить, что при содержании кислорода (2,5 – 5) % скорость распыления МКМ отличается от КМ не более, чем на 5 %.

Согласно [187] при малом содержании кислорода в камере значительная часть газа адсорбируется на стенках камеры и распыление металлической мишени протекает в металлической фазе. Поэтому в диапазоне до 1,25 % O₂ скорость

распыления существенно не изменяется. Дальнейшее уменьшение скорости распыления связано с увеличением степени окисления мишени и соответствующим увеличением коэффициента вторичной эмиссии электронов.

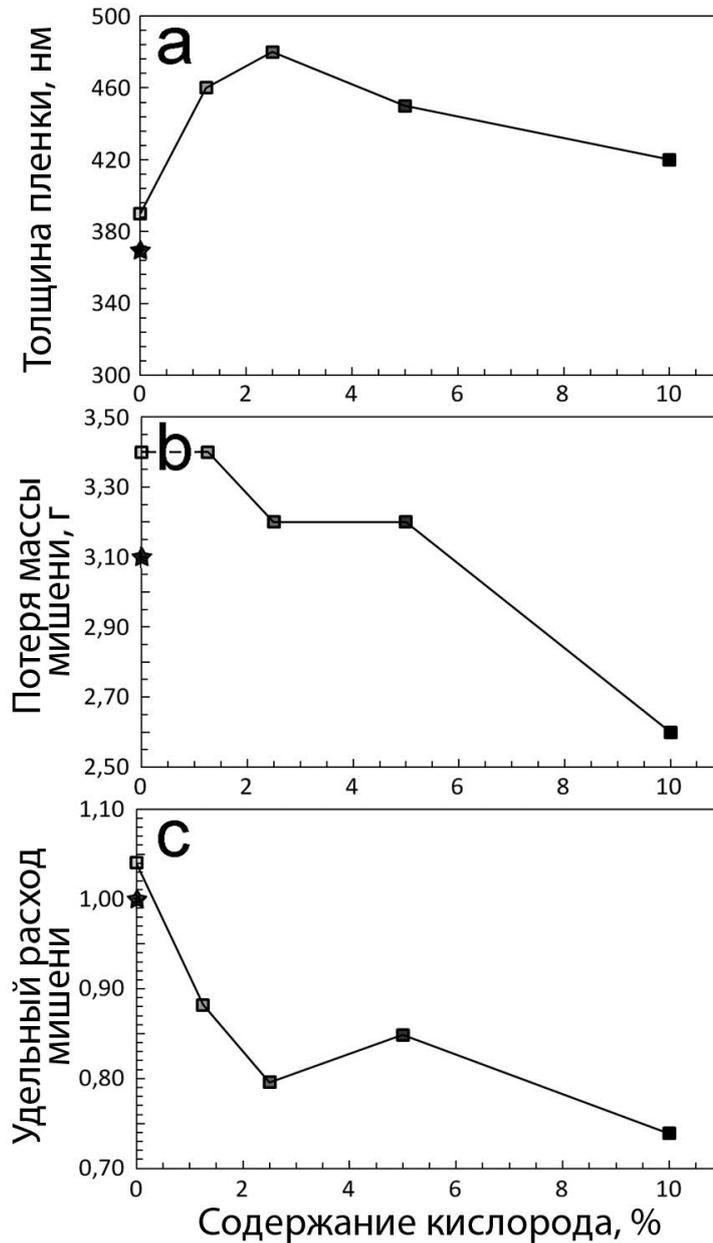


Рисунок 44 – Зависимость скорости роста слоев (а), скорости распыления мишеней (b) и удельного расхода материала мишеней (c) от содержания кислорода в составе рабочего газа

Данные, приведенные на рисунке 44, показывают, что скорости роста слоев при распылении МКМ во всем диапазоне изменения содержания кислорода в атмосфере выше, чем при распылении керамических мишеней. При этом

удельный расход МКМ при содержании кислорода от 1,25 до 10 % существенно ниже.

Рентгеноструктурные исследования слоев. На рисунке 45 приведены данные рентгеноструктурных исследований слоев GZO, синтезированных при распылении металлокерамических мишеней.

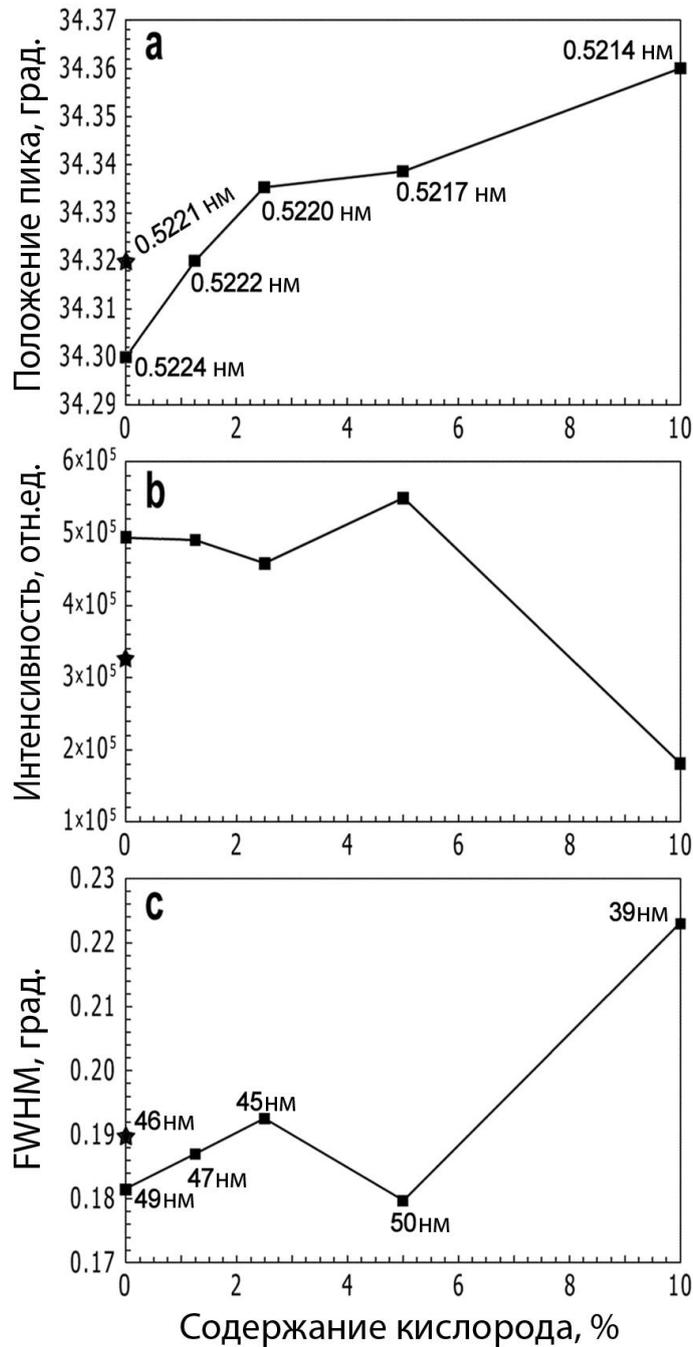


Рисунок 45 – Зависимость положения максимума (а), интенсивности (b) и ширины на половине высоты (FWHM) (c) рефлекса (002) ZnO в слоях GZO от содержания кислорода в составе рабочего газа

Показаны положения максимума рефлекса (002) ZnO (a), интенсивности рефлекса (b) и ширины на половине высоты FWHM (c) в зависимости от содержания кислорода в камере. Для сравнения «звездочкой» показаны параметры слоев GZO, синтезированных из КМ в чистом аргоне при $T_{\text{sub}} = 250$ °С.

На рисунке 45а показано, что с ростом содержания кислорода положение максимума рефлекса (002) ZnO сдвигается в сторону больших углов. При содержании кислорода 1,25 % положения рефлексов для слоев, синтезированных из МКМ и из КМ, совпадают.

Интенсивность рефлекса (002) ZnO в слоях, синтезированных из МКМ в чистом аргоне на 46 % выше, чем из керамической мишени (рисунок 45b). В диапазоне от 0 до 2,5 % O_2 интенсивность рефлекса (002)ZnO незначительно снижается и растет вновь, достигая максимума при 5 %. При дальнейшем увеличении содержания кислорода происходит монотонное снижение интенсивности.

На рисунке 45с приведены данные измерения ширины на половине высоты рефлекса (002) ZnO. Можно отметить, что при содержании O_2 около 5 % кристаллическое совершенство слоев максимально.

Согласно [181] рост кристалличности слоев ZnO при увеличении потока кислорода к подложке может быть связан с дополнительным нагревом подложки в результате гетерогенного взаимодействия ионов кислорода с ионами цинка. Увеличение FWHM при дальнейшем росте содержания кислорода авторы аргументируют увеличением числа столкновений в потоке реагентов и рассеянием энергии, приводящим к снижению температуры поверхности роста. Мы же полагаем, что снижение интенсивности рефлекса (002) ZnO в диапазоне от 5 до 10 % обусловлено монотонным уменьшением содержания атомов Zn в составе потока реагентов в результате полного окисления поверхности мишени в зоне эрозии.

Электрические характеристики слоев.

Результаты измерения электрических характеристик слоев представлены на рисунке 46.

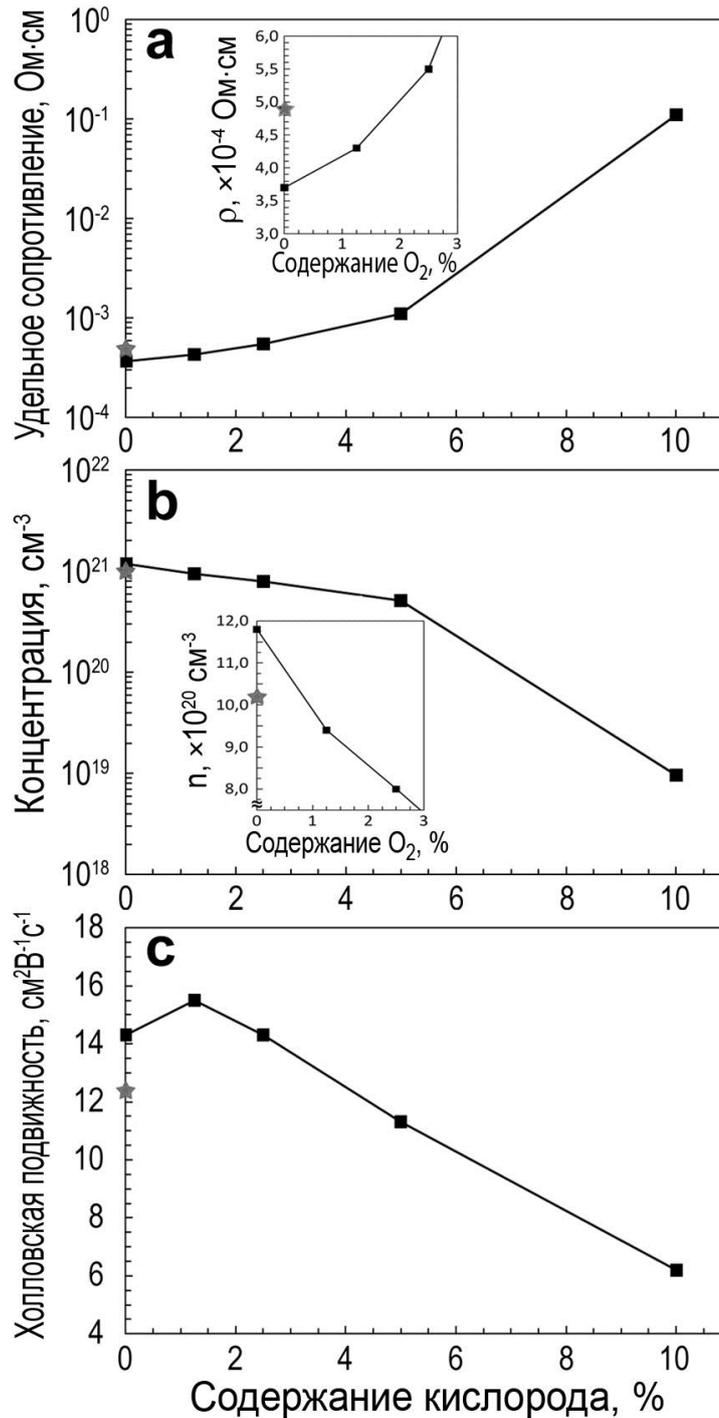


Рисунок 46 – Зависимость удельного сопротивления ρ (a), концентрации n (b) и подвижности μ (c) в слоях GZO от содержания кислорода в составе рабочего газа

Можно видеть, что при синтезе в среде аргона, слои GZO, синтезированные из металлокерамических мишеней GZO - Zn, имеют более высокие электрические характеристики, чем слои синтезированные из керамических мишеней. Увеличение содержания кислорода в камере до 1,25 % приводит к некоторому

снижению электрической проводимости слоев, сохраняя, однако, превосходство над слоями GZO, синтезированными в чистом аргоне.

График зависимости удельного сопротивления слоев от содержания кислорода имеет две характерные области. При росте содержания до 5 % происходит пологий монотонный рост сопротивления. Дальнейшее увеличение содержания кислорода от 5 % до 10 % сопровождается нелинейным ростом сопротивления на 2 порядка величины.

Рисунок 46b иллюстрирует, что концентрация свободных носителей монотонно снижается во всем диапазоне роста содержания кислорода в камере. На рисунке 46c показана зависимость подвижности носителей от содержания кислорода. График имеет максимум при содержании кислорода около 1,25 %.

Звездочкой на графике показана подвижность носителей слоев GZO, синтезированных в чистом аргоне. Можно видеть, что наличие избыточного цинка в составе потока реагентов приводит к росту подвижности свободных носителей в слоях.

Общее поведение кривых удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей аналогично данным, полученным при различных разновидностях ионно-плазменного синтеза слоев GZO [153,183,184].

Представленные на рисунке 46 зависимости холловских параметров от содержания кислорода близки к результатам, приведенным в названных статьях. Можно полагать, что в экспериментах, выполненных Shirakata с соавторами [153], поток реагентов к подложке содержал некоторое избыточное давление паров цинка, несмотря на использование в качестве источника таблеток ZnO.

Оптическое пропускание слоев.

На рисунке 47 приведены спектры оптического пропускания слоев.

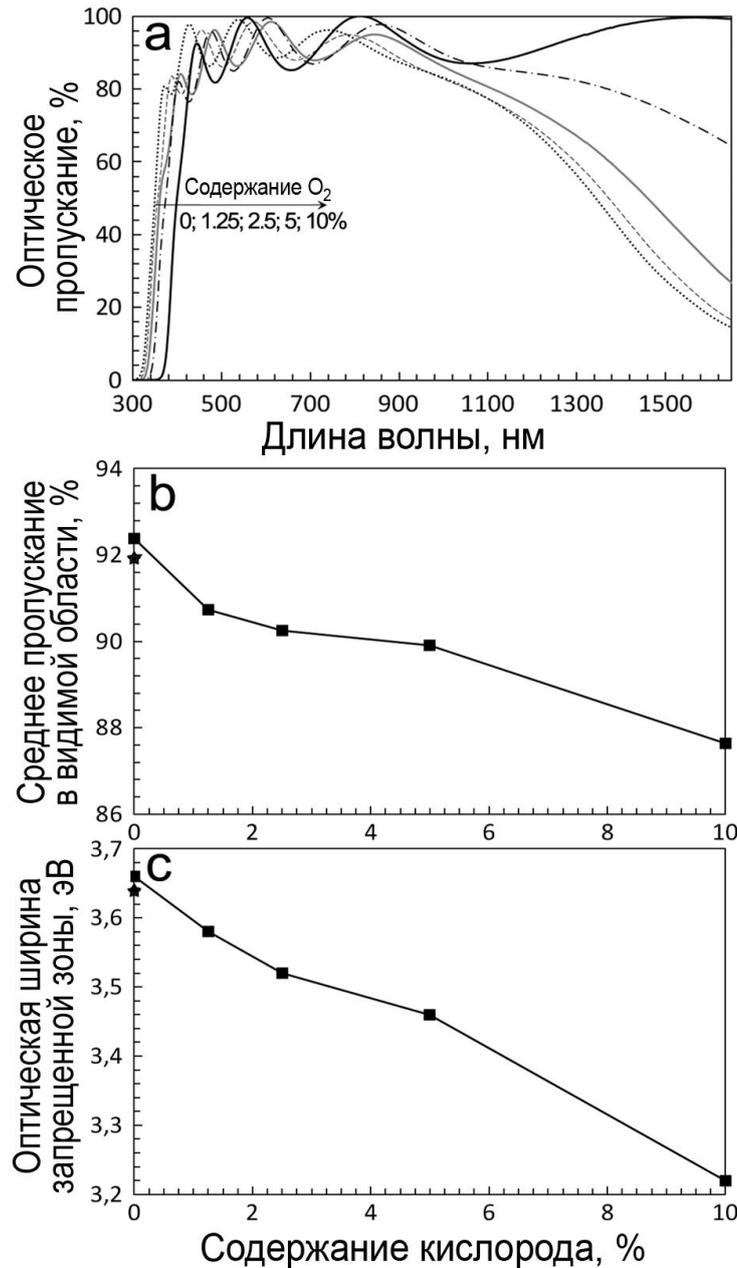


Рисунок 47 – Общий вид спектров оптического пропускания (а), среднее пропускание в видимом диапазоне спектра (b) и оптическая ширина запрещенной зоны слоев GZO (с), синтезированных при различном содержании кислорода в составе рабочего газа

Показано также влияние содержания кислорода в камере на смещение края оптического поглощения в слоях (рисунок 47а).

Можно отметить высокое оптическое пропускание слоев в видимом диапазоне (рисунок 47а и b), что свидетельствует о высоком структурном совершенстве и отсутствии самостоятельной фазы цинка в слоях.

В то же время оптическое пропускание слоев в области $\lambda \geq 1000$ нм снижается по мере роста проводимости слоев.

Увеличение содержания кислорода приводит к снижению концентрации носителей в слоях, что находит отражение и в изменении оптической ширины запрещенной зоны (рисунок 47с).

Исследование процесса формирования слоев при dc магнетронным распылении металлокерамических мишеней GZO - Zn (5 вес.% Zn) показало следующее:

1. Эффективность использования мишеней GZO - Zn (5 вес.% Zn) и скорость их распыления при содержании 1,25 % кислорода в составе атмосферы в среднем на 20% выше, чем при использовании керамических мишеней GZO.

2. Подвижность свободных электронов в слоях и проводимость слоев, синтезированных из мишеней GZO - Zn (5 вес.% Zn) при $T_{\text{п}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и содержании кислорода до 1,25 %, выше соответствующих параметров слоев, синтезированных из керамических мишеней GZO.

3. Слои, синтезированные из металлокерамических мишеней в атмосфере чистого аргона, обладают большим кристаллическим совершенством и более высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне.

Ключевым фактором, определяющим рост кристаллического совершенства и проводимости слоев, является наличие избыточного цинка в составе потока реагентов к поверхности роста

Для исследования влияния уровня содержания цинка в металлокерамических мишенях и температуры синтеза на структуру и свойства слоев, методом SPS синтеза были получены металлокерамические мишени GZO (3 ат.% Ga) - Zn с различным уровнем содержания металлической фазы. Режимы синтеза мишени: давление прессования составляло 50 МПа, температура синтеза $T_{\text{с}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, длительность выдержки при максимальной температуре 300 секунд. Синтез слоев проводился в атмосфере Ar, в широком интервале температур подложек $T_{\text{п}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C} \div 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, при токе разряда - 600 мА. По данным рентгеноструктурного анализа (таблица б) увеличение содержания цинка в мишенях, при $T_{\text{п}} \geq 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, приводит к существенному росту размера зерен в слоях.

Таблица 6 – Размеры зерен в слоях GZO, синтезированных из двухфазных металлокерамических мишеней GZO - Zn с 3 ат. % Ga и различным содержанием сверхстехиометрического цинка

Состав мишени	Размеры зерен, <i>нм</i>			
	$T_{\text{п}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$
GZO	40.1	35.9	54.7	80.6
GZO – 5% Zn	36.3	33.7	76.9	130.9
GZO – 10% Zn	30.7	38.0	131.7	137.9
GZO – 20% Zn	25.8	49.1	139.2	135.3
GZO – 30% Zn	26.1	40.4	155.2	134.1

Сравнительный EDX – анализ уровня содержания примеси в слоях, полученных путем распыления МКМ с 30 вес.% Zn и мишеней GZO показал некоторый рост уровня содержания примеси в слоях из МКМ (таблица 7).

Таблица 7 – Относительное содержание галлия в слоях GZO, синтезированных путем распыления керамических мишеней GZO с 3 ат. % Ga и двухфазных металлокерамических мишеней GZO –Zn с 3 ат. % Ga и 30 вес.% Zn

Состав мишени	Ga / (Zn + Ga), %			
	$T_{\text{п}} = 50^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 100^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 200^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 300^{\circ}\text{C}$
GZO	3.30	3.30	3.34	3.57
GZO – 30% Zn	3.36	3.68	4.00	4.01

Это может быть связано с реиспарением части атомов цинка с поверхности роста. Также с помощью EDX- анализа стехиометрии слоев было обнаружено, что при $T_{\text{п}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ сверхстехиометрический цинк практически не встраивается в пленку, а реиспаряется, увеличивая подвижность атомов на поверхности роста (таблица 8).

Таблица 8 – Отношение содержания металла к кислороду в слоях GZO, синтезированных путем распыления керамических мишеней GZO с 3 ат. % Ga

и металлокерамических мишеней GZO –Zn с 3 ат. % Ga и 30 вес.% Zn

Состав мишени	(Zn + Ga) / O, %			
	$T_{\text{п}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{п}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$
GZO	1.033	1.008	0.996	1.009
GZO – 30% Zn	1.309	1.218	1.034	1.025

Исследованы электрические характеристики слоев, полученных путем распыления МК-мишеней, с различным уровнем содержания сверхстехиометрического цинка. Проведенные исследования показали, что внесение избыточного цинка в состав потока реагентов способствует росту и концентрации и подвижности носителей в слоях, и соответственно снижению удельного сопротивления слоев (таблица 9).

Таблица 9 – Электрические характеристики слоев GZO, синтезированных путем распыления керамических мишеней GZO с 3 ат. % Ga и металлокерамических мишеней GZO – Zn с 3 ат. % Ga и 30 вес.% Zn, при температуре $T_{\text{п}} = 300^{\circ}\text{C}$

Состав мишени	$n, \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$\rho, \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$
GZO	9.8	18.5	3.5
GZO – 30% Zn	14.0	19.4	2.3

Мы полагаем, что рост концентрации обусловлен тем, что при увеличении длины миграции атомов на поверхности роста, растет эффективность встраивания атомов примеси. В то же время рост кристаллического совершенства, размеров зерен и связанное с этим снижение количества и толщины барьеров на МЗГ приводит к росту подвижности в слоях.

На рисунке 48 представлены спектры оптического пропускания слоев GZO, синтезированных при температуре $T_{\text{п}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{п}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ путем распыления металлокерамических мишеней с различным содержанием цинка.

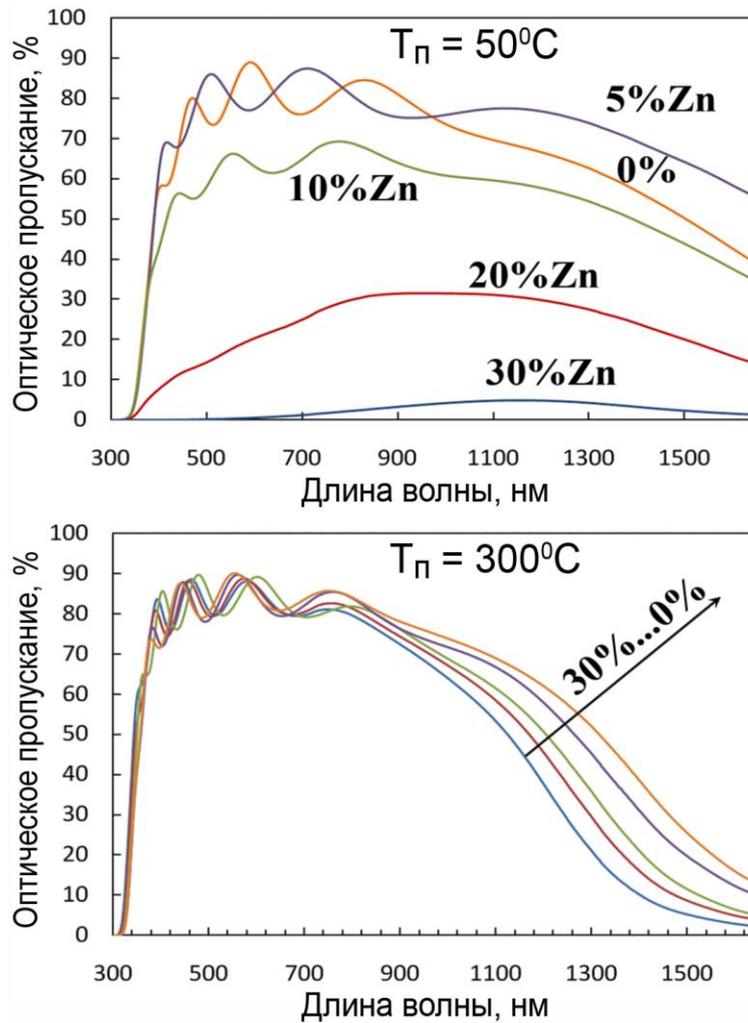
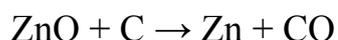


Рисунок 48 – Спектры оптического пропускания слоев GZO, синтезированных при температуре $T_p = 50^\circ\text{C}$ и $T_p = 300^\circ\text{C}$ путем распыления композитных мишеней GZO – Zn с 3 ат. % Ga и различным содержанием цинка

Можно отметить что, несмотря на содержание в составе потока реагентов значительного количества избыточного цинка, слои GZO, синтезированные при $T_p = 300^\circ\text{C}$, обнаруживают высокую прозрачность (среднее значение оптического пропускания в видимом диапазоне спектра превышает 92 %), что свидетельствует об их высоком структурном совершенстве и отсутствии в них самостоятельной фазы цинка.

4.5 Синтез слоев GZO методом dc магнетронного распыления композитных мишеней GZO – C

Ранее нами было показано, что наличие избыточного цинка в составе потока реагентов, при магнетронном синтезе пленок на основе ZnO приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на растущей поверхности, что способствует улучшению морфологии и структуры слоев. Рост структурного совершенства слоев приводит к снижению потенциальных барьеров на границах зерен и увеличению подвижности носителей заряда [188]. Однако процесс распыления металлокерамических мишеней имеет некоторые ограничения по мощности разряда, связанные с началом термического распыления цинка. Это приводит к изменению соотношения Zn / O₂ в составе потока реагентов в процессе распыления. Для решения этой проблемы нами были разработаны композитные мишени GZO - C, содержащие оксидную фазу ZnO:Ga (GZO) и графит [189,190]. При этом, избыток цинка в составе потока реагентов обеспечивается путем инициации в тонком приповерхностном слое зоны эрозии мишени карботермической реакции восстановления цинка.



Композитная мишень GZO - C, содержащая 3 ат.% Ga и 10 ат.% C, была синтезирована методом искрового плазменного спекания (SPS).

Режимы синтеза: температура синтеза $T_s = 750$ °C, давление $P = 50$ МПа, длительность процесса $t = 300$ секунд.

Порошковые смеси заданного состава были получены путем механохимической активации в инертной атмосфере исходных компонентов.

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Empyrean, PANalytical, Нидерланды) показал значительное диспергирование графита в процессе механоактивации и сохранение его массовой доли в процессе спекания.

Для исследования влияния температуры синтеза на структуру и свойства слоев GZO, при dc-магнетронном распылении композитной мишени, была получена серия слоев GZO (далее обозначается как «серия GZO - С») толщиной около 400 нм при давлении аргона 0.1 Па, токе разряда 600 мА. Температура подложек варьировалась в интервале $50\text{ }^{\circ}\text{C} \div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для проведения сравнительного анализа, в идентичных условиях, путем распыления керамической мишени GZO с 3 ат.% Ga, была получена вторая серия слоев GZO («серия GZO»).

На рисунке 49 представлены спектры пропускания слоев, синтезированных путем распыления композитной мишени GZO – С.

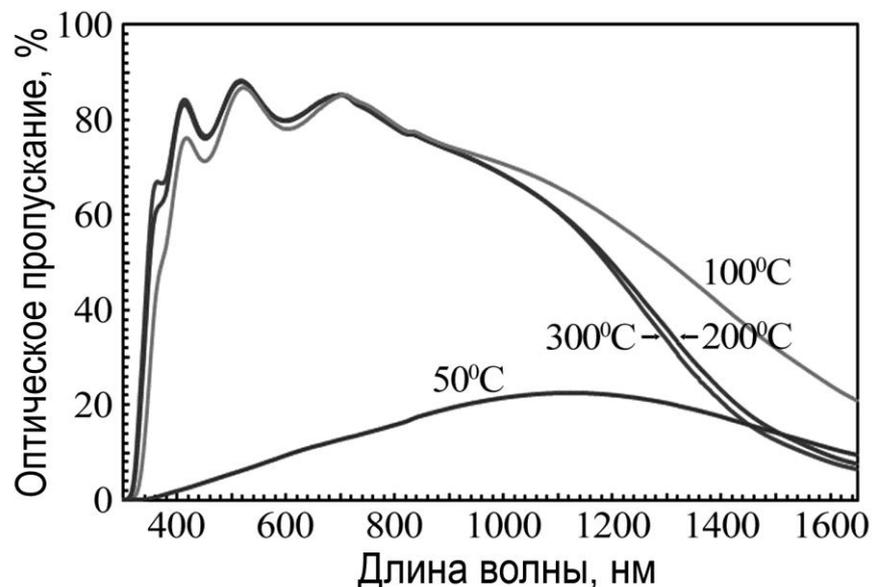


Рисунок 49 – Спектры пропускания слоев GZO, синтезированных путем распыления композитной мишени GZO – С с 3 ат.% Ga и 10 ат.% С при температуре подложки $T_{\text{п}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C} \div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

При $T_{\text{п}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ на подложке формируются темные, малопрозрачные слои с коэффициентом пропускания в видимом диапазоне спектра ($350 \div 800\text{ нм}$) не более 10 % (спектрофотометр UV-3600, Shimadzu, Япония). С ростом температуры синтеза вероятность термодесорбции неокисленного цинка с растущей поверхности возрастает, что приводит к увеличению прозрачности слоев.

Слои, синтезированные $T_{\text{п}} \geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, характеризовались высоким средним коэффициентом пропускания в видимой области ($T_{\text{ср}} > 80\%$) и не уступали в

прозрачности слоям, синтезированным при распылении керамической мишени GZO. Нужно также отметить, что увеличение температуры синтеза слоев приводит к монотонному сдвигу края оптического поглощения в ультрафиолетовую область и снижению коэффициента пропускания в ближней инфракрасной области. Оба эффекта свидетельствуют о росте концентрации свободных носителей заряда с ростом температуры синтеза [191]. Совпадение местоположения ярко выраженных интерференционных максимумов и минимумов на спектрах пропускания слоев, синтезированных при $T_{\text{п}} \geq 100$ °С, свидетельствует о равенстве толщин слоев, т.е. скорость роста слоев практически не зависит от температуры подложки в температурном диапазоне $T_{\text{п}} = 100$ °С ÷ 300 °С [192]. Это подтверждается результатами измерения толщин слоев с помощью сканирующего электронного микроскопа (Leo-1450, Carl Zeiss, Германия). При $T_{\text{п}} = 50$ °С толщина слоев составила 440 нм, а при $T_{\text{п}} \geq 100$ °С, когда избыточный цинк уже практически не встраивается в растущие слои, толщина всех трех слоев была одинаковой и равнялась 400 нм.

На рисунке 50 представлены зависимости удельного сопротивления ρ (а), концентрации носителей заряда n (б) и холловской подвижности μ (с) слоев серии GZO-C (○) и серии GZO (●) от температуры подложки.

Можно видеть, что с ростом температуры подложки удельное сопротивление слоев снижается с $\rho \approx 10^{-3}$ Ом·см при $T_{\text{п}} = 50$ °С до 3.5×10^{-4} Ом·см и 2.5×10^{-4} Ом·см при $T_{\text{п}} = 300$ °С в слоях, синтезированных из керамической и композитной мишеней, соответственно. Снижение удельного сопротивления слоев обеих серий, напыленных при $T_{\text{п}} \geq 100$ °С, обусловлено увеличением как n , так и μ .

При этом концентрация носителей заряда в слоях серии GZO - C заметно выше значений, достигаемых в слоях серии GZO, во всем температурном диапазоне. В то же время, температурные зависимости холловской подвижности для обеих серий пленок имеют тенденцию к выравниванию с повышением температуры синтеза. При $T_{\text{п}} = 300$ °С в слоях обеих серий достигается максимальное значение подвижности $\mu \approx 18$ см²В⁻¹с⁻¹.

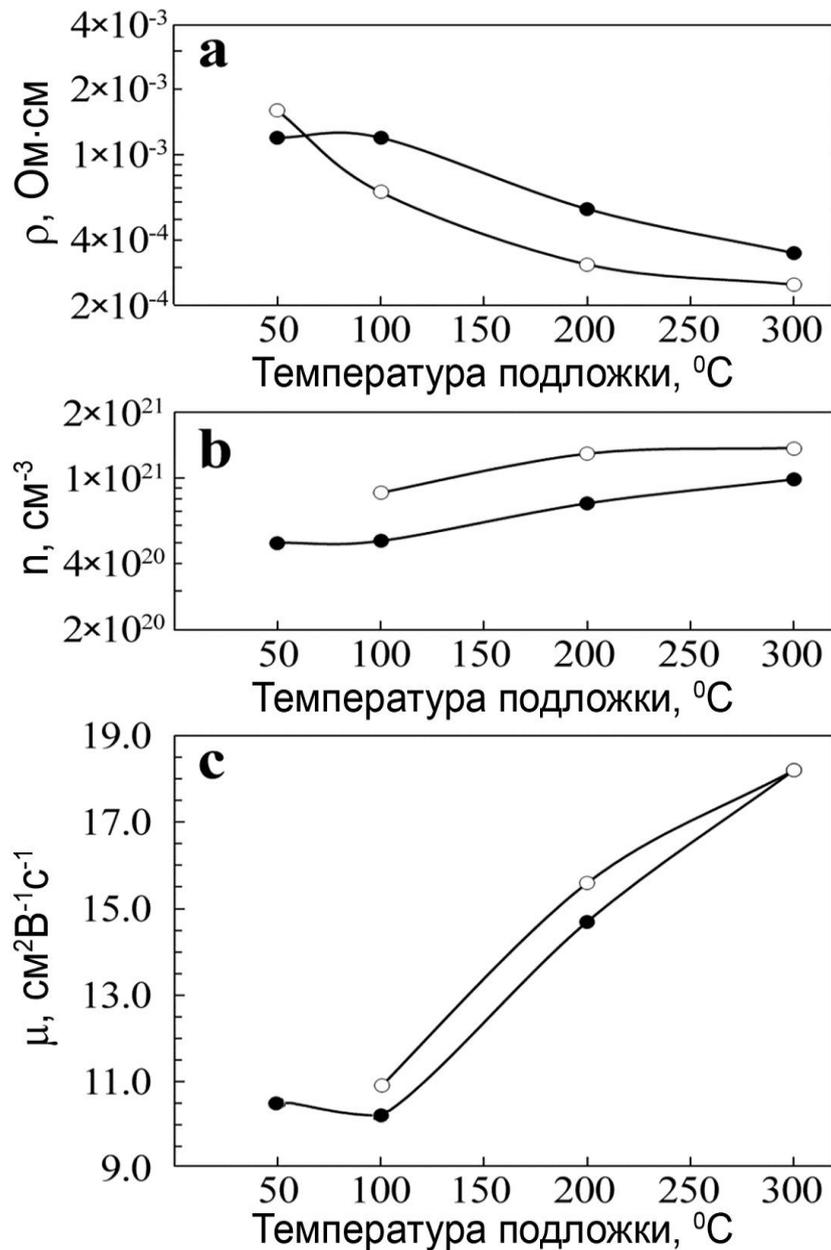


Рисунок 50 – Зависимости удельного сопротивления ρ (а), концентрации носителей заряда n (б) и холловской подвижности μ (в) слоев серии GZO - C (○) и серии GZO (●) от температуры подложки

В работе [193], на примере пленок ZnO легированных алюминием, было показано, что, помимо встраивания примесных атомов в катионные узлы решетки ZnO ($Al_{Zn} + e^-$), значительная доля примесных атомов находится в неактивном, с точки зрения легирования, состоянии. В неактивном состоянии атомы примеси могут встраиваться в узлы решетки ZnO, формируя октаэдрическое кислородное окружение с образованием дважды заряженной вакансии цинка ($Al_{Zn} + 1/2 Zn^{2-}$), либо образовывать самостоятельную рентгеноаморфную оксидную фазу на МЗГ.

Таким образом, одним из путей снижения удельного сопротивления прозрачных проводящих слоев на основе ZnO является увеличение эффективности встраивания примесных атомов в катионные узлы кристаллической решетки ZnO.

Мы полагаем, что увеличение подвижности атомов на поверхности роста слоев, обусловленное наличием избыточного цинка в составе потока реагентов, способствует также повышению эффективности встраивания атомов примеси в решетку оксида цинка. Это приводит к наблюдаемому на рисунке 50 значительному росту концентрации носителей заряда ($n > 10^{21} \text{ см}^{-3}$) в слоях серии GZO - С. При этом рост концентрации носителей должен приводить к снижению холловской подвижности, за счет увеличения рассеяния на ионах примеси [23]. Однако, как показано на рисунке 50(с), ожидаемое снижение подвижности с ростом концентрации не наблюдается. Этот эффект можно объяснить тем, что увеличение рассеяния носителей заряда на ионах примеси, компенсируется снижением рассеяния на межзеренных границах.

Рентгеноструктурные исследования (дифрактометр Empyrean, PANalytical, Нидерланды) обеих серий показали, что в указанном температурном диапазоне на подложке формируются текстурированные слои ZnO с преимущественной ориентацией оси *c* перпендикулярно плоскости подложки. В спектрах всех слоев наблюдается только отражение от одной системы атомных плоскостей {001} гексагональной фазы ZnO – интенсивное (002) и менее интенсивное (004). Дополнительные рефлексы, которые могли быть отнесены к фазе Zn или каким-либо другим кристаллическим фазам, отсутствуют.

Интенсивность рефлексов с ростом температуры подложки увеличивается, а их ширина на половине высоты уменьшается, что свидетельствует об улучшении кристалличности слоев. Положение рефлексов сдвинуто в сторону меньших углов 2θ относительно табличных данных (PDF card 00-036-1451), что свидетельствует о больших сжимающих механических напряжениях в слоях и наличии в них различного рода дефектов. На рисунке 51 представлены зависимости параметра решетки *c* (а) и среднего размера области когерентного рассеяния *D* (b) от

температуры подложки для слоев серии GZO - C (○) и серии GZO (●) рассчитанные исходя из положения рефлекса (004) ZnO и интегральной ширины рефлекса (002) ZnO на половине его высоты по методике, приведенной в [194].

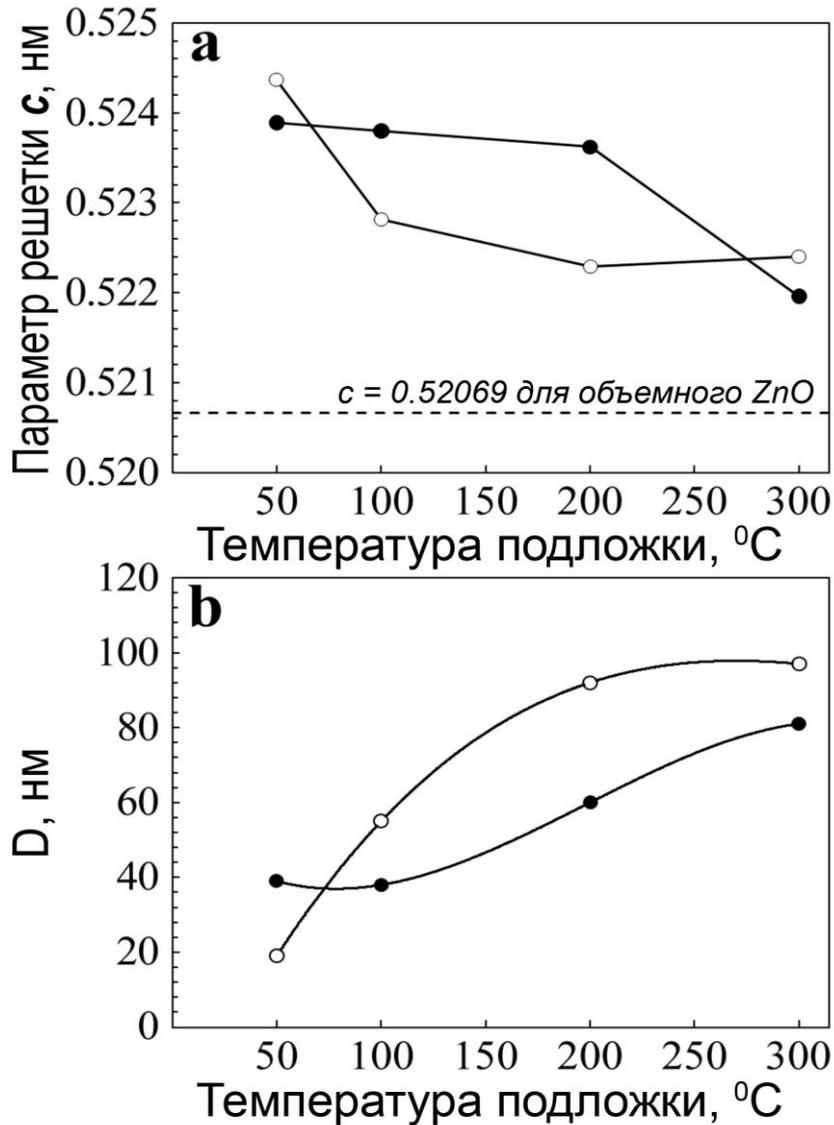


Рисунок 51 – Зависимости параметра решетки c (a) и среднего размера области когерентного рассеяния D (b) от температуры подложки для слоев серии GZO - C (○) и серии GZO (●)

Можно видеть, что с ростом температуры подложки наблюдается тенденция к снижению параметра решетки c и увеличению D для обеих серий. При низкой температуре подложки $T_{\text{п}} = 50$ °C, слои из серии GZO - C ожидаемо характеризуются большим параметром c и меньшей величиной D по сравнению с соответствующей слоями серии GZO, т.к. встраиваемый в пленку Zn препятствует

разрастанию кристаллитов ZnO и создает в них большое количество междоузельных дефектов.

Однако, с увеличением температуры подложки, размеры зерен в слоях, выращенных в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов заметно выше. При $T_{\text{п}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в слоях серии GZO - C величина D составляет 100 нм, однако параметр решетки c немного выше по сравнению с соответствующими слоями серии GZO.

При формировании слоев из потока реагентов с избыточным содержанием цинка, снижается, как высота потенциальных барьеров на границах зерен, так и само число границ из-за увеличения размера зерен (рисунок 51b).

Средний размер кристаллитов в слоях ZnO зависит от следующих технологических параметров: температуры подложки в ходе синтеза, состава потока реагентов к подложке и скорости роста слоев. Эти параметры определяют подвижность осаждаемых атомов на поверхности роста.

В нашем случае, при $T_{\text{п}} \geq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, в идентичных ростовых условиях, скорость роста слоев для обеих серий была приблизительно одинаковой, однако средний размер кристаллитов в слоях, синтезированных из мишеней GZO - C всегда был выше, т.е. синтез слоев в условиях избытка цинка увеличивает подвижность осаждаемых атомов на поверхности роста.

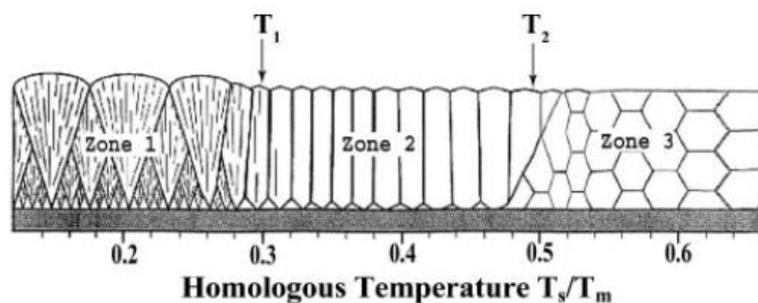
Таким образом, выполненные исследования показали, что при распылении композитной мишени GZO - C формируется поток реагентов с избыточным содержанием цинка. Наличие нестехиометрии в сторону избытка цинка у растущей поверхности, в условиях, когда предотвращается его активное встраивание в пленку ($T_{\text{п}} \geq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$), приводит к увеличению размеров кристаллитов и улучшению эффективности встраивания примесных атомов, что способствует формированию прозрачных проводящих слоев ZnO с улучшенными функциональными характеристиками.

4.6 Модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов

Данные сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показывают, что микроструктура осаждаемых слоев существенным образом зависит от методов и режимов их получения.

К настоящему времени, для различных методов вакуумного осаждения слоев разработан ряд моделей, удовлетворительно описывающих процессы, приводящие к формированию той или иной структуры осадков. К примеру, для описания различий в структуре толстых слоев, полученных при высокоскоростном осаждении методом электроннолучевого испарения в высоком вакууме, используются различные разновидности модели структурных зон Мовчана – Демчишина, в которых ключевым фактором, определяющим структуру осадков, считается температура подложки [195]. Схематическое изображение структурных зон представлено на рисунке 52.

Авторы модели объясняют существование структурных зон различием характера рекристаллизационных процессов, протекающих при конденсации в том или ином температурном диапазоне.



2 Schematic of condensate structure depending on substrate temperature T_s

Рисунок 52 – Зависимость структуры конденсатов от отношения температуры подложки к температуре плавления материала по модели Мовчана – Демчишина.

В первой зоне при $T_{\text{п}} < 0,25 T_{\text{пл}}$ рекристаллизации практически не происходит.

Во второй зоне, где $0,25 T_{\text{пл}} \leq T_{\text{п}} \leq 0,5 T_{\text{пл}}$ наблюдается поверхностная рекристаллизация тонких слоев конденсата по мере их нарастания.

В третьей зоне при $T_{\text{п}} > 0,5 T_{\text{пл}}$ определяющее влияние на структуру конденсатов оказывают процессы объемной рекристаллизации. Данная модель, однако, не учитывает влияния состава атмосферы на процессы формирования слоев. Этот фактор приобретает первостепенное значение при синтезе сложных соединений (в частности, оксидов).

Модель, учитывающая влияние обоих этих факторов на структуру слоев была предложена Торнтоном [196]. Kluth с соавторами в [197] привлекли модель Торнтон для описания структурных особенностей слоев ZnO: Al, полученных методом магнетронного распыления. На рисунке 53 показано, что увеличение давления рабочего газа приводит к снижению плотности слоев.

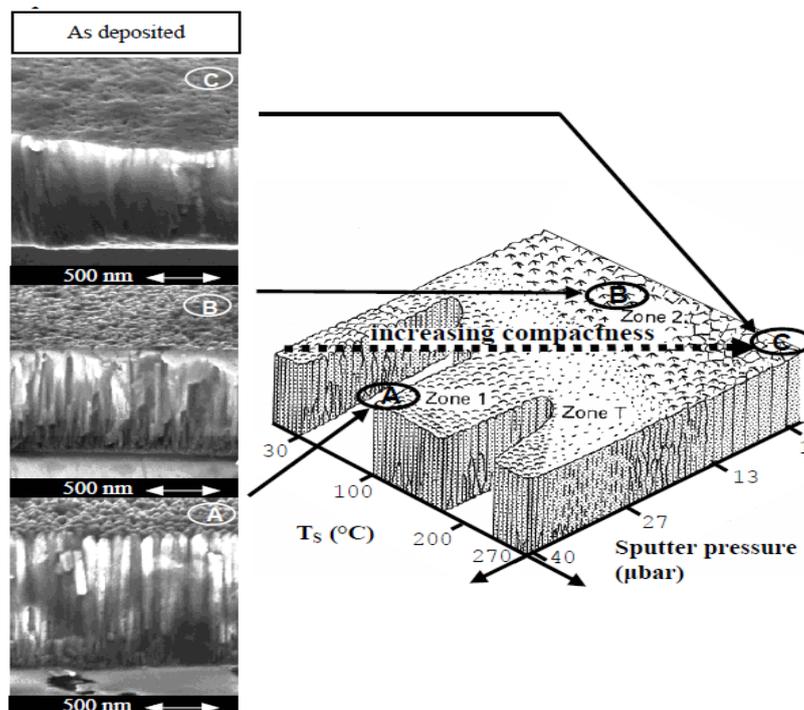


Рисунок 53 – Зависимость структуры магнетронных слоев ZnO : Al от температуры подложки и давления рабочего газа.

На основании полученных результатов авторами сделан закономерный вывод о том, что при относительно низких температурах подложек ($30 \div 270 \text{ }^\circ\text{C}$) влияние давления газа на структуру слоев существенно выше влияния температуры подложек.

Согласно литературным данным по статистическому моделированию методом Монте-Карло [169], структура слоев определяется длиной миграции осаждаемых атомов по поверхности роста (Рисунок 54 a,b,c).

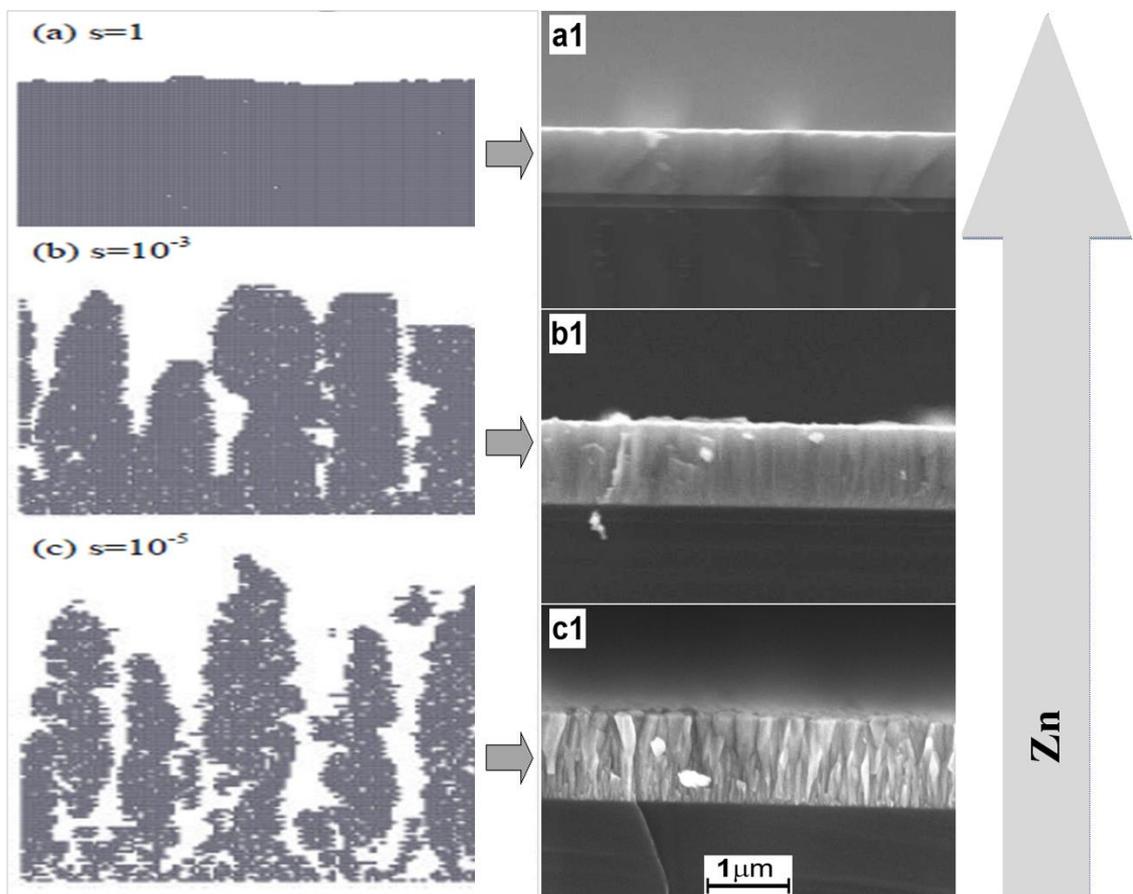


Рисунок 54 – результаты статистического моделирования методом Монте-Карло зависимости структуры слоев от длины миграции атомов (a,b,c) и микрофотографии поперечных сколов слоев GZO, синтезированных при $T_n = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, путем сораспыления керамической мишени GZO и металлической мишени Zn, при различных токах разряда цинковой мишени: a1 – $I_{\text{GZO}} = 50 \text{ mA}$, $I_{\text{Zn}} = 50 \text{ mA}$; b1 - $I_{\text{GZO}} = 50 \text{ mA}$, $I_{\text{Zn}} = 25 \text{ mA}$; c1 - $I_{\text{GZO}} = 50 \text{ mA}$, $I_{\text{Zn}} = 0 \text{ mA}$

При осаждении тонких слоев сложных соединений одним из ключевых факторов определяющих подвижность осаждаемых атомов на растущей

поверхности, помимо температуры подложки и давления рабочего газа, является состав потока реагентов к подложке.

При синтезе слоев методом магнетронного распыления состав потока реагентов зависит от ряда факторов: состава и стехиометрии мишеней [159, 198], скорости осаждения слоев, состава и скорости подачи рабочего газа [167,168], производительности откачной системы установки, давления и состава остаточных газов в камере, взаимного расположения мишени и подложки и.т.д. В случае оксида цинка ситуация многократно усложняется его склонностью к одностороннему отклонению от стехиометрии в сторону дефицита кислорода.

Результаты исследования процессов магнетронного формирования слоев ZnO при избыточном содержании паров цинка в составе потока реагентов позволяют внести некоторые изменения в существующие модели. Для визуализации эффекта внесения избыточного цинка и снижения влияния давления газа на структуру слоев в настоящей работе все слои были синтезированы при одинаковом давлении в камере, порядка 0,5 Па и одинаковой температуре подложек. Микрофотографии поперечных сколов слоев GZO, синтезированных при $T_{\text{п}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ путем сораспыления керамической мишени GZO и металлической мишени Zn при различных токах разряда цинковой мишени приведены на рисунке 54(a1,b1,c1). При отсутствии сораспыления слои имеют характерную столбчатую структуру, обусловленную малой длиной миграции осаждаемых атомов по поверхности роста (Рисунок 54,c1). С ростом содержания избыточного цинка в составе потока реагентов наблюдается рост однородности слоев вплоть до полного подавления столбов при $I_{\text{Zn}} = 50 \text{ mA}$ (Рисунок 54, b1,c1). Формирование на поверхности роста разупорядоченного слоя с высоким содержанием точечных дефектов приводит к существенному изменению в условиях диффузии компонентов. Поскольку вдоль поверхности нет градиентов концентрации, эта диффузия является хаотической самодиффузией определяющей длину миграции осаждаемых атомов.

В сильно неупорядоченных системах, таких как ZnO_{1-x} , самодиффузия цинка может происходить по вакансиям, междоузлиям или по межзеренным

границам. Ввиду того, что число вакансий на несколько порядков величины меньше числа незанятых междоузлий, коэффициент самодиффузии по вакансиям существенно меньше, чем по междоузлиям. Поэтому вкладом диффузии по вакансиям можно пренебречь.

Согласно [199] коэффициент хаотической самодиффузии т.е. способность атомов к взаимному перемешиванию при отсутствии каких либо градиентов определяется как:

$$D = \frac{1}{6t} n s^2 \quad (4.1)$$

где s - длина элементарного пути, n – число элементарных скачков, совершенных частицей за определенный промежуток времени t .

Для междоузельной диффузии частоту перескока частиц в единицу времени можно представить в виде:

$$\frac{n}{t} = X z w \quad (4.2)$$

где X – число свободных междоузлий, z – число атомов в междоузлиях (растет с ростом степени отклонения от стехиометрии), а $w = \nu \exp(-\Delta G/kT)$ – вклад тепловых флуктуаций в частоту перескоков.

здесь ν – частота колебаний частицы в данных равновесных условиях, а ΔG – энергия активации диффузии, представляющая собой изменение энергии Гиббса при переходе частицы из равновесного состояния в активированное.

Тогда с учетом указанных факторов

$$D = \frac{1}{6} X z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) s^2 \quad (4.3)$$

т.е. коэффициент самодиффузии растет с ростом разупорядочения в слоях и ростом температуры синтеза.

Согласно [200] в поликристаллических материалах значительный вклад в диффузию атомов может вносить также и диффузия по межзеренным границам. Этот процесс в значительной степени определяется величиной удельной поверхности слоев. Очевидно, что построение модели диффузии по МЗГ

потребуется детальных *in situ* исследований структуры и параметров динамических поверхностных фаз ZnO_{1-x} .

Согласно предлагаемой в настоящей диссертационной работе модели наличие избыточного цинка в составе потока реагентов, при температуре подложки выше температуры встраивания неокисленного цинка в растущую пленку ($T_{\text{п}} > 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), приводит к формированию на поверхности роста динамической нестехиометричной фазы ZnO_{1-x} , температура плавления которой снижается с ростом величины x . По мере роста температуры подложки вероятность десорбции цинка с поверхности монотонно растет. Однако высокое давление паров цинка над поверхностью роста способствует сохранению нестехиометрии в поверхностных слоях. В результате возрастает подвижность осаждаемых атомов на поверхности роста, что приводит к подавлению роста столбов. Таким образом, при относительно низких температурах возможен рост однородных поликристаллических слоев в квазиравновесных условиях, обусловленных формированием легкоплавкой поверхностной фазы ZnO_{1-x} .

Настоящая модель, однако, далеко не исчерпывает всех условий формирования слоев на основе ZnO . Очевидно, что совершенствование модели потребует также учета влияния примеси на условия зарождения и рост слоев, интенсивности ионной (электронной) бомбардировки в процессе роста и ряда других факторов. Однако полученные результаты дают основание полагать, что при относительно низких температурах подложки, характерных для метода магнетронного синтеза слоев ТСО, роль состава потока реагентов в формировании той или иной структуры слоев становится определяющей.

4.7 Выводы по главе 4

1. Исследованы структура и свойства слоев, синтезированных путем сораспыления металлической и керамической мишеней. Показано, что увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при температуре $T_n \geq 200$ °С, увеличивает длину миграции атомов на поверхности роста и способствует улучшению морфологии и кристаллического совершенства слоев. Разработана качественная модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов.

2. Показано, что механохимическая активация порошковых систем оксид – металл способствует эффективному диспергированию исходных компонентов, гомогенизации состава и формированию наноструктурированных композитных частиц, состоящих из кристаллического ядра с характерным размером $15 \div 20$ нм, с высокой степенью разупорядочения решетки и аморфной металлической оболочки, толщина которой зависит от уровня внесения металла.

3. Разработан новый класс металлокерамических мишеней GZO – Zn. Исследована структура и свойства слоев GZO с 3 ат.% Ga, синтезированных путем распыления металлокерамических мишеней с различным уровнем содержания сверхстехиометрического цинка. Показано, что слои, полученные путем распыления металлокерамических мишеней, при температуре подложки $T_n \geq 200$ °С, обладают более высокими электрическими характеристиками, чем слои полученные в идентичных условиях при распылении керамических мишеней. При этом важно отметить, что с ростом содержания цинка в составе потока реагентов и температуры синтеза растут и концентрация и подвижность носителей заряда в слоях. Рост концентрации носителей обусловлен как ростом кислородных вакансий в слоях, так и ростом эффективности замещения ионами примеси ионов

цинка в узлах решетки, связанным с увеличением длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста. В то же время рост кристаллического совершенства, размеров зерен и связанное с этим снижение количества и толщины барьеров на МЗГ, приводит к росту подвижности носителей заряда в слоях, компенсируя ее снижение, связанное с ростом концентрации.

4. Разработана технология синтеза композитных мишеней $GZO - C$, обеспечивающих избыток цинка в составе потока реагентов, путем инициации в тонком приповерхностном слое зоны эрозии мишени, карботермической реакции восстановления цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены комплексные исследования процессов формирования, структуры и свойств керамических и композиционных мишеней, а также прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка с различным составом и уровнем содержания легирующих примесей, синтезированных в широком интервале температур.

1. Исследованы процессы спекания компактированных порошков нелегированного ZnO. Показано, что процесс низкотемпературного спекания керамики обусловлен термодесорбцией кислорода с поверхности частиц, при температуре выше 200 °С, и формированием на МЗГ легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} , обеспечивающей увеличение скорости диффузии компонентов.

2. Исследованы процессы спекания керамических мишеней AZO и GZO с различным уровнем содержания легирующей примеси. Установлено что внесение примеси на уровне, превышающем уровень ее предельной растворимости в ZnO, приводит к формированию на МЗГ барьерной фазы высокотемпературной шпинели $ZnMe_2O_4$, препятствующей диффузии компонентов. Показано, что внесение в состав исходной смеси до 1 моль.% V_2O_5 способствует низкотемпературному формированию на поверхности зерен легкоплавкой фазы $ZnO_{1-x}:V:Me$ и достижению плотности выше 99 % от теоретической плотности керамики данного состава.

3. Исследованы механизмы формирования, структура и свойства слоев AZO и GZO, с различным уровнем содержания легирующей примеси, синтезированных в широком интервале температур. Установлено, что при низких температурах синтеза ($T_n = 50$ °С), введение в состав слоев ZnO легирующей примеси (алюминия до 3 ат.%, галлия до 6 ат.%) приводит к улучшению кристаллической структуры слоев. Показано, что с ростом температуры синтеза

максимум кристаллического совершенства и минимум удельного сопротивления слоев достигаются при меньших уровнях легирования.

4. Исследовано влияние соотношения Zn/O_2 в составе потока реагентов на структуру и свойства слоев, синтезированных путем сораспыления металлической и керамической мишеней. Показано, что увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при температуре $T_{\text{п}} \geq 200$ °С, увеличивает длину миграции осаждаемых атомов на поверхности роста, обеспечивает подавление процесса формирования столбчатых структур, рост кристаллического совершенства и снижение рельефа слоев. Разработана качественная модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов.

5. Экспериментально установлено, что механохимическая активация в инертной атмосфере порошковых систем оксид–металл способствует эффективному диспергированию исходных компонентов. При этом происходит формирование наноструктурированных композитных частиц, состоящих из кристаллического оксидного ядра, с характерным размером $15 \div 20$ нм, и аморфной металлической оболочки, толщина которой зависит от уровня внесения металла.

6. Разработан новый класс металлокерамических мишеней GZO – Zn. Исследованы структура и свойства слоев GZO с 3 ат.% Ga, синтезированных при температурах подложек $T_{\text{п}} = 50 \div 300$ °С, путем распыления металлокерамических мишеней с различным уровнем содержания сверхстехиометрического цинка. Показано, что электрические характеристики слоев GZO, синтезированных при температуре подложки $T_{\text{п}} = 300$ °С, распылением металлокерамических мишеней GZO (3 ат.% Ga) - Zn(30%) ($n = 1,4 \times 10^{21}$ см⁻³, $\mu = 19,4$ см²В⁻¹с⁻¹ и $\rho = 2,3 \times 10^{-4}$ Ом·см), существенно выше аналогичных характеристик слоев, полученных при распылении в идентичных условиях керамических мишеней GZO (3 ат.% Ga).

7. Методом искрового плазменного синтеза (SPS) получены композитные мишени GZO – С, обеспечивающие избыток цинка в составе потока

реагентов, путем инициации в тонком приповерхностном слое зоны эрозии мишени, карботермической реакции восстановления цинка: $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$.

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.ф.-м.н. А.Х. Абдуеву и всем сотрудникам Центра высоких технологий Института физики ДНЦ РАН за помощь в постановке экспериментов и интерпретации полученных результатов, д.ф.-м.н. Е.М. Зобову и д.ф.-м.н. Е.И. Терукову за поддержку, помощь и полезное обсуждение полученных результатов, д.ф.-м.н. М.М. Гафурову и всем сотрудникам Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН за поддержку и возможность доступа к современному исследовательскому оборудованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ginley, D. Handbook of Transparent Conductors / D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine. – New York: Springer, 2011. – 534 p.
2. Lewis, B. G. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides / B. G. Lewis, D. C. Paine // MRS Bulletin. – 2000. – № 25(8) – P. 22.
3. Freeman, A. J. Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides / A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Marks // MRS Bulletin. – 2000. – № 25(8) – P. 46.
4. Gordon, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors / R. G. Gordon // MRS Bulletin. – 2000. – № 25(8) – P. 52.
5. Coutts, J. T. Characterization of Transparent Conducting Oxides / J. T. Coutts, D. L. Young, X. Li // MRS Bulletin. – 2000. – № 25(8) – P. 58.
6. Ginley, D. S. Transparent Conducting Oxides / D. S. Ginley, C. Bright // MRS Bulletin. – 2000. – № 25(8) – P. 15.
7. Fortunato, E. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics / E. Fortunato, D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine // MRS Bulletin. – 2007. – № 32(3) – P. 242.
8. Pat. 2516633(A) United States of America, Current International Class H 01 B 1/00, H 01 H 33/66, H 01 J 5/02, H 01 H 33/662, H 01 J 5/06, H 01 J 5/08. Conductive coating on glass / M.J. Zunick.; заявитель и патентообладатель Gen Electric X Ray Corp. – № US19470775256 19470920; заяв. 20. 09. 1947; опубл. 25. 07. 1950. – 7 p.
9. Dhere, R. G. Electro-optical properties of thin indium tin oxide films: limitations on performance / R. G. Dhere, et al. // Solar Cells. – 1987. – № 21. – P. 281.

10. Major, S. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides / S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K.L. Chopra // *Applied Physics Letters*. – 1986. – № 49(7). – P. 394.
11. Castañeda, L. Present Status of the Development and Application of Transparent Conductors Oxide Thin Solid Films / L. Castañeda // *Materials Sciences and Applications*. – 2011. – № 2. – P.1233.
12. Mamazza, R. Transparent conducting oxide thin films of Cd₂SnO₄ prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides / R. Mamazza, D. L. Morel, C. S. Ferekides // *Thin Solid Films*. – 2005. – № 484. – P. 26.
13. Metz, A. W. MOCVD growth of transparent conducting Cd₂SnO₄ thin films / A. W. Metz, M. A. Lane, C. R. Kannewurf, K. R. Poeppelmeier, N. J. Marks // *Chemical Vapor Deposition*. – 2004. – № 10(6). – P. 297.
14. Hu, L. Scalable Coating and Properties of Transparent Flexible Silver Nanowire Electrodes / L. Hu, H. S. Kim, J - Y. Lee, P. Peumans, Y. C. Gui // *ACS Nano*. – 2010. – № 4 (5). – P. 2955.
15. Wang, X. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells / X. Wang, L. Zhi, K. Mullen // *Nano Letters*. – 2008, – № 8 (1). – P. 323.
16. Bae, S. Towards industrial applications of graphene electrodes / S. Bae, S. J. Kim, D. Shin, J-H. Ahn, B. H. Hong // *Physica Scripta*. – 2012. – № 146. – P. 014024.
17. Xu, Y. Large-Gap Quantum Spin Hall Insulators in Tin Films / Y. Xu, B. Yan, H-J. Zhang, J. Wang, G. Xu, P. Tang, W. Duan, S-C. Zhang // *Physical Review Letters*. – 2013. – № 111. – P.136804.
18. Jagadish, C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures / C. Jagadish, S. Pearton. – New York. – Elsevier. – 2006. – 600 p.
19. Ellmer, K. Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells / K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. – Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008. – 446 p.

20. Minami, T. The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering / T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata // *Thin Solid Films*. – 1984. – № 111. – P. 167.
21. Minami, T. New n-type transparent conducting oxides / T. Minami // *MRS Bulletin*. – 2000. – № 25(8) – P. 38.
22. Minami, T. Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering / T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata // *Japanese Journal of applied Physics*. – 1985. – № 24(10). – P.781.
23. Ellmer, K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit / K. Ellmer // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – № 34. – P. 3097.
24. Özgür, Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç // *Journal of applied Physics*. – 2005. – № 98. – P. 041301.
25. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – Москва: Мир, 1969. – 654с.
26. Luka, G. Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition / G. Luka, T. Krajewski, L. Wachnicki, B. Witkowski, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, E. Guzewicz, M. Godlewski // *Physica Status Solidi A*. – 2010. – № 207(7). – P. 1568.
27. Díaz, E. Electrical, structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition / E. Díaz, V. Pech-Rodríguez, A. Duarte-Moller, E. Orrantia-Borunda, R. Castro-Rodríguez, I. Perez-Quintana, A. Iribarren // *International Journal of Physical Sciences*. – 2011. – № 6 (18). – P. 4382.
28. Joseph, M. P-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping / M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai // *Japanese Journal of applied Physics*. – 1999. – № 38. – P. L1205.
29. Lee, K. Structural and electrical properties of Al-doped ZnO and Al, B-codoped ZnO films deposited on flexible substrate / K. Lee, H. Kang, T-Y. Lee, J. Lee, J. Song // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2008. – № 53 (5). – P. 2407.

30. May, C. Magnetron sputtering of ITO and ZnO films for large area glass coating / C May, J. Strumpfel, D. Schulze Society of Vacuum Coaters. 43rd Annual Technical Conference 2000. Proceedings / Denver, april 15-20. 2000. – Albuquerque: SVC, 2000. – P. 137.

31. Muranaka, T. Doping profiles and nanostructural properties of molecular-beam-deposited GZO thin films on glass substrates / T. Muranaka, T. Uehara, T. Sakano, Y. Nabetani, T. Akitsu, T. Kato and T. Matsumoto, S. Hagihara, O. Abe, S. Hiraki, Y. Fujikawa // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – № 53(5). – P. 2897.

32. Robbins, J.J. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition / J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, C.A. Wolden // Thin Solid Films. – 2005. – № 473(1). – P. 35.

33. Zhong, J. Ga-doped ZnO single-crystal nanotips grown on fused silica by metalorganic chemical vapor deposition / J. Zhong, S. Muthukumar, Y. Chen, Y. Lua // Applied Physics Letters. – 2003. – № 83(16). – P.3401.

34. Новодворский, О.А. Оптические и структурные характеристики пленок оксида цинка, легированных галлием / О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Черобыло, К. Венцель, Й.В. Барта, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев // Физика и техника полупроводников. – 2009. – № 43(4). – С. 439.

35. Ngan, P. H. Preparation of the transparent conductive ZnO nano material by means of pulsed spray pyrolysis / P. H. Ngan, N. Q. Tien, D. T. Dat, P. V. Nho // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – № 52(5). – P. 1594.

36. Nam, G. M. Al-doped ZnO via sol-gel spin-coating as a transparent conducting thin film / G. M. Nam and M. S. Kwon // Journal of Information Display. – 2009. – № 10(1). – P. 24.

37. Кузьмина, И. П. Окись цинка. Получение и оптические свойства / И. П. Кузьмина, В. А. Никитенко. – Москва: Наука, 1984. – 101с.

38. Зеликин, Я. М. Изготовление и свойства сублимированных слоев люминесцирующей окиси и сульфида цинка / Я. М. Зеликин // Приборы и техника эксперимента. – 1961. – № 2, – С. 130.

39. Рабаданов, Р. А. Структура и свойства монокристаллических слоев окиси цинка / Р. А. Рабаданов, С. А. Семилетов, З. А. Магомедов // Физика твердого тела. – 1970. – № 12. – С. 1431.

40. Абдуев, А. Х. Осаждение совершенных эпитаксиальных слоев оксида цинка на сапфире. А. Х. Абдуев, Б. М. Атаев, А. М. Багомадова, Г. А. Красулин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – №11. – С.1928.

41. Liang, H. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of transparent conducting films of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells / H. Liang, R. G. Gordon // Journal of Materials Science. – 2007. – № 42. – P. 6388.

42. Nicolay, S. Control of CVD-deposited ZnO films properties through water / DEZ ratio: decoupling of electrode morphology and electrical characteristics / S. Nicolay, M. Benkhaira, L.Ding, J. Escarre, G. Bugnon, F. Meillaud, C. Ballif // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2012. – № 105. – P. 46.

43. Kim, D. Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells / D. Kim, I. Yun, H. Kim // Current Applied Physics. – 2010. – № 10. – P. S459.

44. Kashiwaba, Y. Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by low pressure MO-CVD method / Y. Kashiwaba, K. Sugawara, K. Haga, H. Watanabe, B. P. Zhang, Y. Segawa // Thin Solid Films. – 2002. – № 411. – P. 87.

45. Ramakrishna, R. T. Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis / R.T. Ramakrishna, H. Gopaldaswamy, P. J. Reddy, R.W. Miles. // Journal of Crystal Growth. – 2000. – № 210. – P. 516.

46. Paraguay, F. D. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour / F. D. Paraguay, M. Miki–Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada // Thin Solid Films. – 2000. – № 373. – P. 137.

47. van Heerden, J.L. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis / J.L. van Heerden, R. Swanepoel // *Thin Solid Films*. – 1997. – № 299. – P. 72.
48. Maldonado, A. Effect of the pH on the physical properties of ZnO : In thin films by spray pyrolysis / A. Maldonado, R. Asomora, J. Canetas-Ortega, E. P. Zironi, R. Hernandez, R. Ratino, O. Solorza-Feria // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 1999. – № 57. – P. 331.
49. Powell, R. A. Photoemission stueies of the cesiation of ZnO / R. A. Powell, W. E. Spicer // *Journal of Applied Physics*. – 1977. – № 48(10). – P. 4311.
50. Olvera, M. Chemical stability of doped ZnO thin films. M. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Melendez-liza. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2000. – № 11 (1). – P. 166.
51. Кузьмичев, А. Магнетронные распылительные системы / А. Кузьмичев. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
52. Берлин, Е. В. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман. – Москва: Техносфера, 2010. – 528с.
53. Jeong, W.-J. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters / W.-J. Jeong, G.-C. Park // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2001. – № 65. – P. 37.
54. Minami, T. Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminum-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering / T. Minami, H. Nanto, S. Takata // *Thin Solid Films*. – 1988. – № 164. – P. 275.
55. Minami, T. Origin of electrical property distribution on the surface of ZnO:Al films prepared by magnetron sputtering / T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, H. Toda // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2000. – № 18 (4). – P. 1584.
56. Кукушкин, С. А. Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов// *Успехи физических наук*. – 1998. – № 168. – С. 1083.

57. Choi, J. H. Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition / J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – № 226. – P. 493.
58. Mirica, E. Morphological evolution of ZnO thin films deposited by reactive sputtering / E. Mirica, G. Kowach, P. Evans, H. Du // *Crystal Growth and Design*. – 2004. – № 4(1). – P. 147.
59. Sieber, I. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels. I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dörfel, E. Schierhorn, F. Fenske, W. Fuhs // *Thin Solid Films*. – 1988. – № 330(2). – P. 108.
60. Herrero-Fernández, P. Nanostructure of the interfaces between ZnO, ZnO:Ga and ZnO:Al Films and Silicon / P. Herrero-Fernández, J. Hernández-Moro, F. Agulló-Rueda, M. Gabás, P. Díaz-Carrasco, J. R. Ramos-Barrado, A. R. Landa-Cánovas // *Microscopy and Microanalysis*. – 2012. – № 18(5). – P. 91.
61. Besleaga, C. Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate / C. Besleaga, G.E. Stan, A.C. Galcab, L. Ion, S. Antohe // *Applied Surface Science*. – 2012. – № 258. – P. 8819.
62. van de Pol, F. C. M. Magnetron sputtered ZnO films I: Structural Properties / F. C. M. van de Pol, F. R. Blom, Th. J. A. Popma // *Thin Solid Films*. – 1991. – № 204. – P. 349.
63. Dong, L. A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition / L. Dong, R. W. Smith, D. J. Srolovitz // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – № 80 (10). – P. 5682.
64. Petrov, I. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2003. – № 21(5). – P. 117.
65. Sato, Y. Sputter deposition of Al-doped ZnO films with various incident angles / Y. Sato, K. Yanagisawa, N. Oka, S. Nakamura, Y. Shigesato // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2009. – № 27(5). – P. 1166.

66. Tvarozek, V. Oblique angle sputtering of ZnO:Ga thin films / V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, M. Netrvalova, I. Vavra, J. Bruncko, P. Gaspierik, S. Flickyngerova // *Physics Procedia*. – 2012. – № 32. – P. 456.
67. Неволин, В. Н. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных композитных покрытий. Моделирование атомной структуры / В. Н. Неволин, В. Ю. Фоминский, А. Г. Гнедовец, Р. И. Романов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – № 2. – С. 46.
68. Mass, J. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition / J. Mass, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar // *Materials Science and Engineering B*. – 2003. – № 103. – P. 9.
69. Chen, M. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO:Al films prepared by dc magnetron reactive sputtering / M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, L. S. Wen. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2001. – № 19(3). – P. 963.
70. Kim, K. H. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering / K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – № 81. – P. 7764.
71. El Manouni, A. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis / A. El Manouni, F. J. Manjón, M. Perales, M. Mollar, B. Marí, M. C. López, J. R. Ramos-Barrado // *Superlattices and Microstructures*. – 2006. – № 39. – P. 185.
72. Shirouzu, K. Dissolution behavior of Al and formation process of ZnAl₂O₄ phases in Al₂O₃-doped sintered bodies / K. Shirouzu, T. Kawamoto, N. Enomoto, J. Hojo // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – № 49(1). – P. 010201.
73. Youssef, S. Structural and optical characterization of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering / S. Youssef, P. Combette, J. Podlecki, R. Al Asmar, A. Foucaran // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – № 9(2). – P. 1088.
74. Park, J. H. Deposition-temperature effects on AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering and their physical properties / J. H. Park, J. M. Shin, S.-Y.

Cha, C. W. Park, S. Y. Jeong, H. K. Pak, C.- R. Cho // *Journal of Korean Physical Society*. – 2006. – № 49 (2). – P. S584.

75. Jeong, S. H. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their surface characteristics / S. H. Jeong, S. Khob, D. Jung, S. B. Leea, J.-H. Boo // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – № 174 – 175. – P. 187.

76. Jeong, S. Al-ZnO thin films as transparent conductive oxides : synthesis, characterization, and application tests / S. Jeong, B. Park, D. Yoo, J. Boo, D. Jung // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2007. – № 50(3). – P. 622.

77. Sucheá, M. Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering / M. Sucheá, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis // *Thin Solid Films*. – 2007. – № 515. – P. 6562.

78. Cebulla, R. Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties / R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – № 83. – P. 1087.

79. Kappertz, O. Correlation between structure, stress and deposition parameters in direct current sputtered zinc oxide films / O. Kappertz, R. Drese. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2002. – № 20(6). – P. 2084.

80. Ugasaki, Y. The effect of deposition conditions on the structural properties of ZnO sputtered films on sapphire substrates / Y. Ugasaki, T. Naito, K. Murakami W. Tomoda // *Applied Surface Science*. – 2001. – № 169-170. – P. 512.

81. Czternastek, H. ZnO thin films prepared by high pressure magnetron sputtering / H. Czternastek // *Opto- Electronics Review*. – 2004. – № 12(1). – P. 49.

82. Song, P. K. Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering / P. K. Song, M. Watanabe , M. Kon , A. Mitsui , Y. Shigesato // *Thin Solid Films*. – 2002. – № 411. – P. 82.

83. Lee, M.-J. Effect of the deposition temperature and a hydrogen post-annealing treatment on the structural, electrical, and optical properties of Ga-doped ZnO

films / M.-J. Lee, T.- I. Lee, J. Lim, J. Bang, W. Lee, T. Lee, and J.- M. Myoung // *Electronic Materials Letters*. – 2009. – № 5(3). – P. 127.

84. Liang, J. H. Growth of Ga-doped ZnO thin film prepared by MOCVD for TCO application / J.H. Liang, K.T. Chou, Y.J. Chen, C.Z. Yang // *Proceedings of the 56th international American Vacuum Society Symposium & Exhibition (AVS 56)* / San Jose, California, 8-13 November 2009. – New York, NY: AVS, 2009. P. EM-ThM1.

85. Bhosle, V. Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO / V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan // *Applied physics letters*. – 2006. – № 88 (3). – P. 032106 - 1.

86. Yamada, T. Ingrain and grain boundary scattering effects on electron mobility of transparent conducting polycrystalline Ga-doped ZnO films / T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – № 107. – P. 123534.

87. Schmidt, O. Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface / O. Schmidt, A. Geis, P. Kiesel, C. G. van de Walle, N. M. Johnson, A. Bakin, A. Waag, G. H. Döhler // *Superlattices and Microstructures*. – 2006. – № 39. – P. 8.

88. Chen, M. Formation of Al-doped ZnO films by magnetron reactive sputtering / M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, L. S. Wen, X. Wang // *Material Letters*. – 2001. – № 48. – P. 194.

89. Tominaga, K. Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO:Al film / K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi // *Thin Solid Films*. – 2001. – № 386(2). – P. 267.

90. Minami, T. Optical properties of aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering / T. Minami, H. Nanto, S. Takata // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1985. – № 24(8). – P. 1605.

91. Wu, X. Properties of transparent conducting oxides formed from CdO and ZnO alloyed with SnO₂ and In₂O₃ / X. Wu, T. J. Cjuttts, W. P. Mulligan // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1997. – № 15(3). – P. 1057.

92. Szyszka, B. Properties of TCO-films prepared by reactive magnetron sputtering / B. Szyszka // *Society of Vacuum Coaters. 43rd Annual Technical*

Conference 2000. Proceedings / Denver, april 15-20. 2000. – Albuquerque: SVC, 2000. – P. 187.

93. Sundaram, K. B. Characterization and optimization of zinc oxide films by rf magnetron sputtering / K. B. Sundaram, A. Khan // *Thin Solid Films*. – 1997. – № 295(1- 2). – P. 87.

94. Jayaraj, M. K. Transparent conducting zinc oxide thin films prepared by off-axis rf magnetron sputtering / M. K. Jayaraj, A. Antony, M. Ramachandran // *Bulletin of Materials Science*. – 2002. – № 25(3). – P. 227.

95. Zafar, S. Characterization and analysis of ZnO:Al deposited by reactive magnetron sputtering / S. Zafar, C. S. Ferekides, D. L. Morel // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1995. – № 13(4). – P. 2177.

96. Ishibashi, S. Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films. I. Effect of introducing H₂O gas or H₂ gas during direct current magnetron sputtering / S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, K. Nakamura // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1990. – № 8(3). – P. 1399.

97. Tominaga, K. Transparent conductive ZnO film preparation alternating sputtering of ZnO:Al and Zn or Al targets / K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Mori, I. Nakabayashi // *Thin Solid Films*. – 1998. – № 334(1- 2). – p.35.

98. Hu, Y. M. Dependences of the Al thickness and annealing temperature on the structural, optical and electrical properties in ZnO/Al multilayers / Y. M. Hu, C.W. Lin, J. C. A. Huang // *Thin Solid Films*. – 2006. – № 497(1). – P. 130.

99. Cheng, C.- H. Nanoscaled multilayer thin films based on GZO / C.- H. Cheng, W.-Y. Wu, J.- M. Ting // *Journal of Nano Research*. – 2008. – № 2. – P. 61.

100. Kim, J. H. Transparent multilayer Indium-Zinc-Oxide films deposited by DC sputtering / J. H. Kim, J. Y. Moon, H. Kim, H. S. Lee // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2009. – № 55(5). – P. 1931.

101. Chung, A. Investigation on the interface of GZO/ITO double-layered transparent conducting oxide films for solar cells / A. Chung, S. Cho, W. Cheong, G. H. Lee, B. S. Kang, P. Son // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2012. – № 13(1). – P.10.

102. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1967. – 360 с.

103. Таиров, Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – Москва : Высшая школа, 1990. – 424 с.

104. Pat. 5094787 (A) United States of America, Current International Class C 04 B 35/00, C 04 B 35/01, C 04 B 35/645, C 23 C 14/34. Method of manufacturing ITO sputtering target / K. Nakajima, N. Sato.; заявитель и патентообладатель Nippon Mining Corp.– № US19900616559 19901121; заяв. 21. 11. 1990; опубл. 11. 03. 1992. – 11 р.

105. Pat. 6121178(A) United States of America, Current International Class C 01 G 19/00, C 04 B 35/457, C 04 B 35/64, C 23 C 14/08, C 23 C 14/34, C 30 B 29/22. Sintered ITO and an ITO sputtering target / K. Eshima, K. Toishi, K. Okabe, T. Nishimura, S. Sato, C. Nagata.; заявитель и патентообладатель Dowa Mining Corp.– № US19970944095 19971002; заяв. 02. 10. 1997; опубл. 19.09. 2000. – 9р.

106. Sun, Y. H. Fabrication of ultra high density ZnO-Al₂O₃ ceramic composites by slip casting / Y. H. Sun, W. H. Xiong, C. H. Li // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – № 20. – P. 624.

107. Sun, Y. H. Effect of dispersant concentration on preparation of an ultrahigh density ZnO–Al₂O₃ target by slip casting / Y. H. Sun, W. H. Xiong, C. H. Li, L. Yuan // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – № 92(9). – P. 2168.

108. Pat. 5458753(A) United States of America, Current International Class C 01 G 19/00, C 04 B 35/457, C 04 B 35/64, C 23 C 14/08, C 23 C 14/34, C 30 B 29/22. Sintered ITO and an ITO sputtering target / K. Sato, A. Mitsui, K. Adachi.; заявитель и патентообладатель Asahi Glass Corp. Ltd. – № US19930080522 19930624; заяв. 24. 06. 1993; опубл. 17. 10. 1995. – 14 р.

109. Pat. 4282117 (A) United States of America, Current International Class C 01 G 9/02, H 01 B 1/0. Method for producing electrically conductive zinc oxide. / M. Muramoto, N. Ishida, F. Matsushita.; заявитель и патентообладатель Honjo Chemical Corp. – № US19790043646 19790530; заяв. 30. 05. 1979; опубл. 04. 08. 1981. – 8 р.

110. Pat. 7674404 (A) United States of America, Current International Class B 05 D 5/12; H 01 B 1/06. Gallium oxide/zinc oxide sputtering target, method of forming transparent conductive film and transparent conductive film / K. Osada.; заявитель и патентообладатель Nippon Mining Corp. – № US20060094024 20061117; заяв. 17. 11. 2006; опубл. 09. 03. 2010. – 11 p.

111. Roy, T. K. Effect of silica doping on the densification and grain growth in zinc oxide / T. K. Roy, A. Ghosh, D. Bhowmick, D. Sanyal, S. Koley, A.m Chakrabarti // *Ceramics International*. – 2011. – № 37. – P. 2679.

112. Canikoglu, N. Densification and grain growth of SiO₂-doped ZnO / N. Canikoglu, N. Toplan, K. Yıldız, H. Ö. Toplan // *Ceramics International*. – 2006. – № 32. – P. 127.

113. Huang, H. S. Highly conductive alumina-added ZnO ceramic target prepared by reduction sintering and its effects on the properties of deposited thin films by direct current magnetron sputtering / H. S. Huang, H. C. Tung, C. H. Chiu, I. T. Hong, R. Z. Chen, J. T. Chang, H. K. Lin // *Thin Solid Films*. – 2010. – № 518. – P. 6071.

114. Hwang, B. Densification of Al-doped ZnO via preliminary heat treatment under external pressure / B. Hwang, Y. K. Paek, S.H. Yang, S. Lim, W. S. Seo, K. S. Oh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – № 509. – P. 7478.

115. Zhang, Y. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al₂O₃ / Y. Zhang, J. Han // *Materials Letters*. – 2006. – №60. – P. 2522.

116. Wang, X. Preparation of Al-doped ZnO sputter target by hot pressing / X. Wang, X. Bai, H. Duan, Z. Shi, J. Sun, S. Lu, S. Huang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2011. – № 21. – P. 1550.

117. Wu, M.- W. The densification, microstructure, and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide sputtering target for transparent conductive oxide film / M.- W. Wu, D.- S. Liu, Y.- H. Su // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – № 32. – P. 3265.

118. Das, S. Prospects of microwave processing: An overview / S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, D. Basu // *Bulletin of Materials Science*. – 2009. – № 2(1). – P. 1.
119. Birnboim, A. Comparative Study of Microwave Sintering of Zinc Oxide at 2.45, 30, and 83 GHz / A. Birnboim, D. Gershon, J. Calame, A. Birman, Y. Carmel, J. Rodgers, B. Levush // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – № 81(6). – P. 1493.
120. Xu, G. Microwave sintering of ZnO at ultra high heating rates / G. Xu, I. K. Lloyd, Y. Carmel, T. Olorunyele, O. C. Wilson // *Journal of Materials Research*. – 2001. – № 16(10). – P. 2850.
121. Takeuchi, T. Rapid preparation of indium tin oxide sputtering targets by spark plasma sintering // T. Takeuchi, T. Ishida, K. Ichikawa, S. Miyamoto, M. Kawahara // *Journal of Materials Science Letters*. – 2002. – № 21. – P. 855.
122. Takeuchi, T. Preparation of Fluorine-containing Indium Tin Oxide sputtering targets using Spark Plasma Sintering process / T. Takeuchi, H. Kageyama, H. Nakazawa, T. Atsumi, Sh. Tamura, N. Kamijo, A. Takeuchi, Y. Suzuki // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – № 91(8). – P. 2495.
123. Pat. 1020080102786 Korea, Current International Class C 23 C 14/34. Zinc oxide-based sputtering target manufacturing method using spark plasma sintering having high intensity / K. M. Ho, H. G. Su, C. Hyun, Y. S. Ho.; заявитель и патентообладатель Hee Sung Metal. – № 1020070049679; заяв. 22. 05. 2007; опубл. 26. 11. 2008. – 13 p.
124. Wu, X. L. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen - deficient ZnO films / X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong // *Applied Physics Letters*. – 2001. – № 78(16). – P. 2285.
125. Fan, H.- B. Zn/O ratio and oxygen chemical state of nanocrystalline ZnO films grown at different temperatures / H.- B. Fan, X.- L. Zheng, S.- C. Wu, Z.-G. Liu, H.- B. Yao // *Chinese Physics B*. – 2012. – № 21(3). – P. 038101.
126. Norris, L. F. Sintering of Zinc Oxide / L. F. Norris, G. Parravano // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1963. – № 46(9). – P. 449.

127. Allsopp, H. J. Excess Zinc in Zinc Oxide / H. J. Allsopp, J. P. Roberts // *Nature*. – 1957. – №180. – P. 603.
128. Neves, N. Sintering behavior of nano- and micro-sized ZnO powder targets for rf magnetron sputtering applications / N. Neves, R. Barros, E. Antunes, I. Ferreira, J. Calado, E. Fortunato, R. Martin // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – № 95(1). – P. 204.
129. Абдуев, А. Х. Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, М. Е. Зобов, С. П. Крамынин // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – № 41(3). – С. 42.
130. Chou Y.-H. Preparation and characterization of solid-state sintered aluminum-doped zinc oxide with different alumina contents / Y.- H. Chou, J. L. Chau., W. L. Wang, C. S. Chen, S. H. Wang, C. C. Yang // *Bulletin of Materials Science*. – 2011. – № 34(3). – P. 477.
131. Shirouzu, K. Distribution and solubility limit of Al in Al₂O₃- doped ZnO sintered body / K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, J. Hojo // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2007. – № 115(4). – P. 254.
132. Shirouzu, K. Dissolution behavior of Al and formation process of ZnAl₂O₄ phases in Al₂O₃- doped ZnO sintered bodies / K. Shirouzu, T. Kawamoto, N. Enomoto, J. Hojo // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – № 49. – P. 010201.
133. Zhang, Y. The solubility and temperature dependence of resistivity for Aluminum- doped Zinc Oxide ceramic / Y. Zhang, W. Wang, R. Tan, Y. Yang, X. Zhang, P. Cui, W. Song // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2012. – № 9(2). – P. 374.
134. Абдуев, А. Х. Влияние алюминия на механизм роста слоев ZnO:Al / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, Е. М. Зобов, А. Н. Георгобиани, Ш. О. Шахшаев // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2004. – № 2. – С. 34.
135. Пат. 2280015 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/00, С 04 В 35/628. Способ синтеза керамики / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш,

Ахмедов А. К., Камилов И. К.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Полема. – № 2004105169/03; заявл. 20. 02. 2004; опубл. 20. 07. 2006, Бюл. № 20. – 4 с.

136. Abduev, A. Kh. The improved method of synthesis of high-density Ga-doped ZnO ceramics / A. Kh Abduev, A. K. Akhmedov A. Sh. Asvarov // International Conference on Advances in Solidification Processes. – Stockholm, 2005 – P. 15.

137. Абдуев, А. Х. Мишени на основе ZnO для магнетронного формирования прозрачных электродов / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, Е. М. Зобов, М. Е. Зобов, С. П. Крамынин // Вестник Дагестанского научного центра. – 2014. – №53. – С. 22.

138. Yoon, M. H. Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO / M. H. Yoon, S. H. Lee, H. L. Park, H. K. Kim, M. S. Jang // Journal of Materials Science Letters. 2002. – № 21. – P. 1703.

139. Lu Z.- L. Structural and electrical properties of single crystalline Ga-doped ZnO thin films grown by molecular beam epitaxy / Z.- L. Lu, W.- Q. Zou, M.- X. Xu, F.- M. Zhang, Y.- W. Du // Chinese Physics Letters. – 2009. – № 26(11). – P. 116102-1.

140. Rakhesh, V. Effect of substrate temperature and post deposited annealing on the electrical and photoluminescence characteristics of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis / V. Rakhesh, V. K. Vaidyan // Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials. – 2009. – № 1(3). – P. 281.

141. Пат. 2439454 Российская Федерация, МПК F 27 В 3/04, F 27 В 5/04, С 04 В 35/64. Печь для термообработки / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш, Ахмедов А. К., Камилов И. К.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. Наук Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН. – № 2010101034/02; заявл. 15. 01. 2010; опубл. 10. 01. 2012, Бюл. № 1. – 8с.

142. Lee S.- H. Al- doped ZnO thin film: A new transparent conducting layer for ZnO nanowire - based dye - sensitized solar cells / S.- H. Lee, S.- H. Han, H.S. Jung, H. Shin, J. K. Lee, J.- H. Noh, I.- S. Cho, J. Kim // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – № 114(15). – P. 7185.

143. Liang, G.-X. The influence of film thickness on the transparency and conductivity of Al-doped ZnO thin films fabricated by ion-beam sputtering / G.-X. Liang, P. Fan, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, Zh.-H. Zheng // *Journal of Electronic Materials*. – 2011. – № 40(3). – P. 267.

144. Moon, Y.-K. The influence of substrate temperature on the properties of aluminum-doped zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering / Y.-K. Moon, S.-H. Kim, J.-W. Park // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2006. – № 17(12). – P. 973.

145. Kim, H. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices / H. Kim, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey // *Thin Solid Films*. – 2000. – № 377-378. – P. 798.

146. Асваров, А.Ш. Влияние легирования алюминием на характеристики прозрачных электродов на основе оксида цинка / А. Ш. Асваров, А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. А. Абдуллаев // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 13(2). – С. 826.

147. Цыбуля, С. В. Введение в структурный анализ нанокристаллов / С. В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск : НГУ, 2008. – 92 с.

148. Ting, J.-M. DC reactive sputter deposition of ZnO: Al thin film on glass / J.-M. Ting, B. S. Tsai // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – № 72(2). – P. 273.

149. Aktaruzzaman, A. F. Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis / A. F. Aktaruzzaman, G. L. Sharma, L. K. Malhotra // *Thin Solid Films*. – 1991. – № 198(1-2). – P. 67.

150. Ayadi Z. B. The properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanopowder targets / Z. B. Ayadi, L. El. Mir, K. Djessas, S. Alaya // *Materials Science and Engineering C*. – 2008. – № 28(5-6). – P. 613.

151. Srivastava, A. K. Modification at lattice scale for an optimized optical response of $\text{Al}_x(\text{ZnO})_{1-x}$ nanostructures / A. K. Srivastava, K. Senthil, M. Deepa, R.

Gakhar, J. S. Tawale // *World Journal of Nano Science and Engineering*. – 2011. – № 1(1). – P. 15.

152. Miyazaki, M. Properties of Ga-doped ZnO films / M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, H. Nishimura // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1997. – № 218. – P. 323.

153. Shirakata, S. Electrical and optical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition / S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto // *Superlattices and Microstructures*. – 2006. – № 39. – P. 218.

154. Assuncao, V. Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO: Ga thin-film produced by rf sputtering at room temperature / V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. Costa, R. Martins // *Thin Solid Films*. – 2003. – № 427(1). – P. 401.

155. Kon, M. Crystallinity of gallium-doped Zinc Oxide films deposited by DC magnetron sputtering using Ar, Ne or Kr gas / M. Kon, P. K. Song, A. Mitsui, Y. Shigesato // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2002. – № 41. – P. 6174.

156. Fortunato, E. ZnO:Ga thin films produced by RF sputtering at room temperature: Effect of the power density / E. Fortunato, V. Assuncao, A. Marques, A. Goncalves, H. Aguas, L. Pereira, I. Ferreira, F. M. B. Fernandes, R. J. C. Silva, R. Martins // *Materials Science Forum*. – 2004. – № 455-456. – P. 12.

157. Abduev, A. The structural and electrical properties of Ga-doped ZnO and Ga, B-codoped ZnO thin films: The effects of additional boron impurity / A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2007. – № 91. – P. 258.

158. Абдуев, А. Х. Влияние температуры роста на свойства прозрачных проводящих пленок ZnO, легированных галлием / А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. Ш. Асваров, А. А. Абдуллаев, С. Н. Сульянов // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – № 44(1). – С. 34

159. Абдуев, А. Х. Влияние состава керамических мишеней на структуру и проводимость слоев ZnO, легированных галлием / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, А. А. Абдуллаев, Б. А. Билалов, Г. К. Сафаралиев // *Вестник дагестанского научного центра*. – 2010. – № 37. – С. 17.

160. Sang, J. A. Correlation between optical and transport properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition / J. A. Sang, A. Segura, J. F. Sanchez-Royo, V. Barber, M. A. Hernandez-Fenollosa, B. Mari // *Superlattices and Microstructures*. – 2006. – № 39(1-4). – P. 282.

161. Palmer, G. B. Phase relations, transparency and conductivity in Ga₂O₃–SnO₂–ZnO / G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier // *Solid State Sciences*. – 2002. – №4. – P. 317.

162. Abduev, A. Growth mechanism of ZnO layers / A. Abduev, A. Asvarov, A. Akhmedov, I. Kamilov, S. Sulyanov // *NATO science series. II. Mathematics, Physics and Chemistry*. – 2005. – № 194. – P. 15.

163. Abduev, A. Kh. Investigations of synthesis mechanisms of ZnO thin films in DC magnetron sputter processes / A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, S. N. Sulyanov S // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2008. – № 53(1). P. – 59.

164. Asvarov, A. Effects of a high humidity environment and air anneal treatments on the electrical resistivity of transparent conducting ZnO-based thin films / A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov, A. Abdullaev // *Physica Status Solidi C*. – 2010. – № 7(6). – P. 1553.

165. Асваров, А. Ш. Прозрачные электроды на основе ZnO: оптимизация состава, условий синтеза и исследование свойств / А. Ш. Асваров, А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2010. – № 1. – С. 31.

166. Абдуев, А. Х. О роли кластеров в формировании слоев оксида цинка / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, И. К. Камиллов, Ш. О. Шахшаев // *Вестник Дагестанского научного центра*. – 2004. – № 16. – С.18.

167. Абдуев, А. Х. Механизмы синтеза слоев оксида цинка методом магнетронного распыления / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, Е. М. Зобов, В. А. Миляев, М. И. Штанчаев. – Москва: Препринт Института общей физики РАН, 2004. – 17 с.

168. Abduev, A. Preferred oriented ZnO films growth on nonoriented substrates by CVD / A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, A. Omaev A. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – № 345(1). – P. 12046.

169. Gilmer, G. H. Lattice Monte Carlo models of thin film deposition / G. H. Gilmer, H. Huang, T. D. de la Rubia, J. D. Torre, F. H. Baumann // *Thin Solid Films*. – 2000. – № 365(2). – P. 189.

170. Wagner, R. S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth / R. S. Wagner, W. C. Ellis // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – №4(5). – P. 89.

171. Гиваргизов, Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е. И. Гиваргизов. – Москва: Наука, 1977. – 304с.

172. Sulyanov, S. N. Using a two-dimensional detector for X-ray powder diffractometry / S. N. Sulyanov, A. N. Popov, D. M. Kheiker // *Journal of Applied Crystallography*. – 1994. – № 27. – P. 934.

173. Пат. 2307713 Российская Федерация, МПК В 05 D 1/02. Способ нанесения оксидных пленок / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш, Ахмедов А. К., Камилов И. К.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Полема. – № 2004121656/12; заявл. 14. 07. 2004; опубл. 10. 10. 2007, Бюл. № 28. – 4 с.

174. Dimitriev, Y. Synthesis of ZnO by mechanochemical decomposition of zinc carbonate hydroxide / Y. Dimitriev, M. Gancheva, R. Iordanova // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2011. – № 46(3). – P. 243.

175. Glushenkov, A. M. Reactive ball milling to produce nanocrystalline ZnO / A. M. Glushenkov, H. Z. Zhang, Y. Chen // *Materials Letters*. – 2008. – № 62. – P. 4047.

176. Chen, D. One-step synthesis of Zn to single - phase nanocrystalline ZnO by solid–liquid reaction ball milling assisted by ultrasonic wave / D. Chen, T. Xiao // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – № 93(9). – P. 2675.

177. Asvarov, A. Mechanoactivated preparation of ZnO - Zn cermet powder / A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov // "Advanced Metals, Ceramics and Composites"

The 12th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. – Kunming, China, 2013. – № I, – P. 320.

178. Пат. 2491252 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/453. Способ изготовления мишени на основе оксида цинка /Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Камиров И. К.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. Наук Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН. – № 2011146090/03; заявл. 14. 11. 2011; опубл. 27. 08. 2013, Бюл. № 24. – 7 с.

179. Elmer, K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties / K. Elmer // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2000. – № 33. – P. 17.

180. Ko, H.- J. Investigation of ZnO epilayers grown under various Zn /O ratios by plasma-assisted molecular-beam epitaxy / H.- J. Ko, T. Yao, Y. Chen, S.- K. Hong // Journal of Applied Physics. – 2002. – № 92(8). – P. 4354.

181. Kang, S.- J. Optical and hall properties of ZnO thin films fabricated by using the pulsed laser deposition method at various oxygen pressures and substrate temperatures / S.- J. Kang, H.- H. Shin, Y.- S. Yoon // Journal of the Korean Physical Society. – 2007. – № 51(1). – P. 183.

182. Kim, S. Influence of substrate temperature and oxygen - argon flow ratio on the electrical and optical properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering / S. Kim, J. Jeon, H. W. Kim, J. G. Lee, C. Lee // Crystal Research and Technology. – 2006. – № 41(12). – P. 1194.

183. Osada, M. The effects of oxygen partial pressure on local structural properties for Ga-doped ZnO thin films / M. Osada, T. Sakemi, T. Yamamoto // Thin Solid Films. – 2006. – № 494(1-2). – P. 38.

184. Iwata, K. Growth and electrical properties of ZnO thin films deposited by novel ion plating method / K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, M. Matsubara, H. Tambo, S. Niki // Thin Solid Films. – 2003. – № 445(2). – P. 274.

185. Minami, T. Transparent conducting impurity-co-doped ZnO : Al thin films prepared by magnetron sputtering / T. Minami, S. Suzuki, T. Miyata // *Thin Solid Films*. – 2001. – № 398-399. – P. 53.

186. Абдуев, А. Х. Влияние состава потока Zn / O₂ на процессы dc магнетронного синтеза слоев GZO / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов // Сборник трудов VIII Международной научно-технической конференция «Вакуумная техника, материалы и технологии. – Москва, 2013. –С. 40.

187. Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A a review / I. Safi // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – № 127(2-3). – P. 203.

188. Abduev, A. The formation of nanoparticles, ceramics, and thin films of ZnO in the environment of zinc vapor / A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – № 291. – P. 012039.

189. Пат. 2568554 Российская Федерация, МПК C23C 14/35, C 04 B 35/453. Мишень для ионно-плазменного распыления / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш, Ахмедов А. К., Камилов И. К.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. Наук Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН. – № 2013135515/02; заявл. 30. 07. 2013; опубл. 20.11. 2015, Бюл. № 32. – 5с.

190. Абдуев, А. Х. Прозрачные проводящие тонкие пленки на основе ZnO, полученные магнетронным распылением композитной мишени ZnO : Ga–C / А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. Ш. Асваров // *Письма в ЖТФ*. – 2014. – №14 (т 40). – С.71.

191. Ma, Q.- B. Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Ga films / Q.- B. Ma , Z.- Z. Ye, H.-P. He, L.- P. Zhu, J.- Y. Huang, Y.- Z. Zhang, B.- H. Zhao // *Scripta Materialia*. – 2008. – № 58(1). – P. 21.

192. Swanepoel, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon / R. Swanepoel // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1983. – № 16(12). – P. 1214.

193. Horwat, D. On the deactivation of the dopant and electronic structure in reactively sputtered transparent Al-doped ZnO thin films / D. Horwat // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – № 43(13). – P. 132003.
194. Birkholz, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering* / M. Birkholz. – Weinheim: Wiley - VCH Verlag GmbH Co., 2005. – 378 p.
195. 180. Movchan, B. A. Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide / B.A. Movchan, A.V. Demchishin // *Fiz. Metal. Metalloved.* – 1969. – № 28. – P. 83.
196. Thornton, J. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating / J. Thornton // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1974. – № 11. – P. 666.
197. Kluth, O. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide film structure and etching behavior / O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech // *Thin Solid Films*. – 2003. – № 442(1). – P. 80.
198. Abduev, A. A Revised Growth Model for Transparent Conducting Ga Doped ZnO Films: Improving Crystallinity by Means of Buffer Layers / A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, A. Chiolerio // *Plasma Processes and Polymers*. – 2015.- Vol. 12, № 8. P. 725.
199. Ковтуненко, П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. – П. В. Ковтуненко. – Москва: Высшая школа, 1993. — 352 с.
200. Nogueira, M.A.N. Zinc Self-Diffusion in ZnO / M.A.N.Nogueira, A.C.S Sabioni, W.B Ferraz // *Defect and Diffusion Forum*. – 2005. – Vol 237 - 240. – P. 163.