ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 3 (2005) С. 406-413

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3 (2005) P. 406-413

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.Д. Храновський, Л.І. Копилова, В.Й. Лазоренко, Г.В. Лашкарьов, В. Карпіна

Особливості структури та морфології плівок ZnO:Ga, осаджених на монокристалічних та аморфних підкладках

Інститут проблем матеріалознавства НАН України ім. І. М. Францевича,
м. Київ-142, 03680 вул. Кржижанівського 3. Тел: +38(044)424-3228
Fax: +380 44 424-2131. E-mail: v.khranovskyy@ipms.kiev.ua

Вивчено особливості структури та морфології тонких плівок оксиду цинку із різною концентрацією галію (1, 3, 5, 10 %), осаджених методом PEMOCVD на аморфних та монокристалічних підкладках. Показано можливість одержання прозорих провідних плівок із хорошими морфологічними характеристиками на дешевих скляних підкладках. Виявлено ефект зміни переважної орієнтації плівки із (0001) до (101) для монокристалічної підкладки та загального покращення структурної досконалості плівок на аморфних підкладках із збільшенням кількості галію. Відмічено загальну властивість галію як домішки зменшувати шорсткість плівок оксиду цинку. Спостерігається монотонне зменшення шорсткості плівок оксиду цинку із збільшенням концентрації галію, осаджених на монокристалічні підкладки та мінімальне значення R_q = 2,3 нм досягається при 10% Ga. На аморфних підкладках мінімальна шорсткість R_q = 1,8 нм при 5% Ga. Така властивість донорної домішки галію є корисною та сприятиме використанню оксиду цинку при конструюванні оптоелектронних приладів, в якості прозорих провідних шарів та прозорих електродів для сонячних елементів.

Ключові слова: тонкі плівки ZnO, леговані галієм; прозорі провідні плівки, PEMOCVD, атомно-силова мікроскопія.

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.05.2005.

Вступ

1.1. Оксид цинку як перспективний напівпровідниковий матеріал.

Оксид цинку завдяки своїм унікальним властивостям на сьогоднішній день є одним із найперспективніших напівпровідникових матеріалів для електроніки, оптоелектроніки, спінтроніки та для застосування у області нанотехнологій. На його основі передбачають створення світловипромінюючих пристроїв у короткохвильовій області спектру [1]; існують повідомлення про одержання p-типу при умові легування азотом [2], миш'яком та фосфором [3]. Оксид цинку володіє рекордно великою енергією зв'язку екситона (~ 60 меВ), що дозволило спостерігати стимульовану УФ емісію в ZnO при кімнатній температурі [4]. ZnO може бути сегнетоелектриком при легуванні його нецентральними іонами, такими як: Li^+, Mg^{2+} [5]. У випадку легування оксиду цинку магнітними атомами Co або Mn в ньому прогнозувалось і частково спостерігалось досягнення феромагнітного стану уже при температурах, близьких до кімнатної [6]. Існують повідомлення про створення фотопровідних ультрафіолетових детекторів та діодів Шотки на основі ZnO [7, 8].

Завдяки високій прозорості для видимого діапазону (прозорість оксиду цинку при довжині хвилі 550 нм, найчутливішій для людського ока, складає 95% при товщині плівки 400 – 800 нм [9]) та можливості одержання низького питомого опору ~ 10^{-4} Ом·см, використання оксиду цинку є перспективним для одержання прозорих провідних електродів у "прозорій" електроніці. Змінюючи стехіометричний склад оксиду цинку, можна одержати низький опір (~10^{-4} Ом·см), однак його значення змінюється при підвищенні температури до 150 ^{0}C [10]. Легований ZnO маю менший опір та більш термічно стабільні характеристики. З метою одержання високої провідності оксид цинку легували різними донорними домішками: Al [11], Ga [12], In, B [13], Si, Ge, Ti, Zr, Hf [14, 10], Ag [15] та F [16] та одержували значення питомого опору, аналогічне як для ITO [12, 16, 17]. Серед домішок металів галій є найбільш ефективним завдяки невеликій різниці атомних радіусів Ga та Zn [18]. Окрім того, Ga є менш хімічно активним до окислення, порівняно із алюмінієм, що дозволяє уникнути існування включень окремих фаз оксиду галію [19]. Завдяки низькій вартості, нетоксичності, стійкості до агресивних середовищ та видатним оптичним і

електричним властивостям, саме оксид цинку, легований галієм, має перспективу замінити такі давно відомі та визнані прозорі провідні матеріали як ITO та SnO_2 у великій кількості використань: плоскі панельні дисплеї, сонячні елементи, прозорі тонкоплівкові транзистори та ін. [19, 20].

Таблиця 1.

Типи підкладок, які використовуються для осадження оксиду цинку та їх основні параметри.

Матеріал підкладки	Кристалічна структура	Параметри гратки, a (Å), c (Å)	Різниця параметрів гратки, %	Коефіцієнт терм. розширення, α, K^{-1} $\alpha_a \cdot 10^{-6}$ $\alpha_c \cdot 10^{-6}$
ZnO	Гексагональна	3,252 5,213	0	2,9 4,75
GaN	Гексагональна	3,189 5,185	1,8	5,17 4,55
AlN	Гексагональна	3,112 4,980	4,5	5,3 4,2
α-Al_2O_3	Гексагональна	4,757 12,753	32 18,4 (30^0)	7,3 8,1
6H-SiC	Гексагональна	3,080 15,117	3,5	4,2 4,68
Si	Кубічна	5,430	40,1	3,59
$ScAlMg_4$	Гексагональна	3,246 25,195	0,09	-
GaAs	Кубічна	5,652	42,4	6,0

1.2 Роль підкладки у процесі осадження плівок оксиду цинку.

Властивості плівок оксиду цинку у значній мірі залежать від методу та технологічних умов осадження. Однак підкладка в свою чергу теж визначає структурні та морфологічні властивості осаджуваних плівок. Раніше були досліджені структурні властивості плівок нелегованого оксиду цинку, осаджених на підкладках різного типу [21, 22]. Для осадження плівок оксиду цинку використовується велика кількість різноманітних матеріалів в якості підкладки, при цьому критерієм для вибору тієї чи іншої можуть слугувати їх фізичні властивості – оптична прозорість, термічна стійкість, коефіцієнт термічного розширення, періоди гратки, кристалографічна орієнтація (для монокристалічного матеріалу); та технологічно-економічні – вартість та зручність обробки. У таблиці 1 приведено матеріали монокристалічного типу, які використовуються для осадження в якості підкладок для плівок оксиду цинку та їх основні характеристики. Всі підкладки доцільно поділити на два типи – кристалічні та аморфні. Із кристалічних найбільш широко вживаним матеріалом є сапфір – завдяки схожості кристалічної структури, оптичній прозорості, міцності та хімічній стійкості. З поміж підкладок аморфного типу звичайне скло є найдешевшим, краще піддається обробці і ширше використовується у виробництві.

Важливим технологічним завданням є отримання якісних провідних плівок оксиду цинку із хорошими структурними, морфологічними, оптичними та електричними характеристиками на дешевих підкладках. При цьому дослідження структури та морфології плівок ZnO, одержаних на різнорідних підкладках є важливим, оскільки інші – оптичні та електричні властивості - опосередковано будуть залежати саме від кристалічної структури; а морфологія поверхні є важливою характеристикою при формуванні якісної поверхні розділу в p–n переходах у таких структурах, як сонячні елементи чи світловипромінюючі пристрої [23]. Саме тому в даній роботі приводяться результати дослідження структурних та морфологічних властивостей тонких плівок оксиду цинку з різним ступенем легування галієм, осаджених на монокристалічній та аморфній підкладках.

I. Експеримент

Плівки одержували методом хімічного осадження з парової фази, підсиленим плазмою, з використанням металоорганічних сполук (ацетилацетонати цинку Zn(AA) та галію Ga (AA)) як вихідних реагентів (PEMOCVD). В якості підкладок використовували сапфір (0001) та скло. Реактор установки PEMOCVD є горизонтально розміщеною камерою, на яку подавалася високочастотна електрична напруга (13,56 Мгц), напускався аргон і кисень та підтримувався постійний тиск на рівні 1.1 Па. Система була обладнана додатковим пристроєм з резистивним нагрівачем, куди періодично подавалась суміш вихідних речовин для миттєвого випаровування. Після термічного розпаду прекурсорів, одержану пару за допомогою газу носія аргону транспортували в камеру, де під дією плазмового розряду в атмосфері кисню та аргону пари ацетилацетонатів розкладалися, активізовані іони цинку, вступаючи в реакцію з киснем, утворювали оксид цинку, який осаджувався на підкладку. Легування галієм проводилося шляхом випаровування суміші ацетилацетонатів цинку та галію (1, 3, 5, 10 % ацетилацетонату галію до маси

ацетилацетонату цинку). Іони галію, які утворюються в результаті розпаду ацетилацетонату галію, попадають у плівку оксиду цинку, що формується. Вони частково заміщують атоми цинку у вузлах кристалічної гратки, таким чином даючи вільні електрони в зону провідності, а частково можуть потрапляти у міжвузля та ставати нейтральними донорами [19]. Температура підкладки підтримувалася в інтервалі 250 – 300 ^{0}C. Більш конкретно про процес одержання якісних ZnO плівок методом PEMOCVD повідомлялось нами раніше [24]. Після осадження плівки не піддавалися жодній обробці та всі властивості досліджувалися для щойно-осаджених (as-grown) плівок. Товщина плівок вимірювалася за допомогою профілометра Dektak Stylus Profiler і була в межах 150 – 400 нм. Структура плівок досліджувалася методом ренгено-дифракційного аналізу (XRD) з використанням дифрактометра Siemens D5000 і випромінювання Cu-Kα з довжиною хвилі λ = 1.542 нм. Аналіз морфології здійснювався з використанням атомно-силового мікроскопа Nanoscope III (Veeco Digital Instruments), в повітрі в режимі коливання (tapping mode) з використанням кремнієвих зондів. Середньоквадратична шорсткість, середня шорсткість та розмір зерна визначалися для площі сканування 3 × 3 мкм. Раніше ми повідомляли оптичні та електричні властивості оксиду цинку, легованих галієм на сапфірових підкладках. Всі одержані плівки володіли високою прозорістю (93 – 97%) у області видимого спектру (400 – 800 нм) та питомим опором у межах 1.8 - $8\cdot10^{-2}$ Ом·см. Із збільшенням кількості галію спостерігався зсув краю власного поглинання в бік коротких довжин хвиль, що пояснювався ефектом Бурштейна – Мосса [25].

II. Результати та обговорення

2.1. Загальні структурні властивості плівок ZnO.

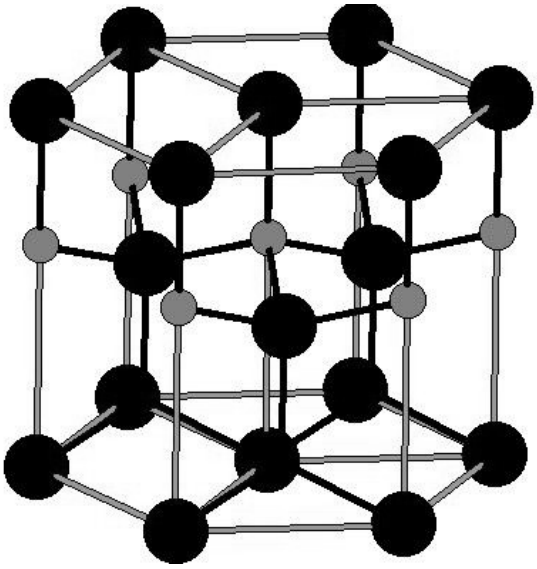

Рис. 1. Кристалічна структура оксиду цинку.

Оксид цинку при рівноважних умовах кристалізується у гексагональній структурі вюрциту (рис.1), і полікристалічні плівки зазвичай володіють переважною орієнтацією зерен у напрямку (0001). Якщо на дифрактограмі спостерігається лише пік (0001), це значить, що плівка полікристалічна, складається із зерен з гексагональною структурою вюрциту і переважною орієнтацією осі C перпендикулярно до підкладки [19]. Вперше така переважна орієнтація зерен пояснювалась моделлю “виживання найшвидших”, запропонованою Дріфтом (A. Van-der-Drift) [26]. Згідно цієї моделі, на початковій стадії осадження зерна із різними орієнтаціями зароджуються і прагнуть рости, однак лише зерна із напрямом (0001) – перпендикулярно до підкладки ростуть найшвидше і таким чином створюють переважну орієнтацію у плівці. Згодом, було більш глибоко вивчено цей ефект та визначено значення поверхневої енергії для різних площин оксиду цинку: (0001) – 1,6 J/м^2, $(11\bar{2}0)$ – 2,0 J/м^2, $(10\bar{1}0)$ – 3,4 J/м^2 [22]. Очевидно, що найшвидший ріст відбувається у напрямку, поверхнева енергія поверхні якого менша, тобто (0001), однак варто зазначити, що дана закономірність справджується лише за умови термодинамічної рівноваги під час осадження. Пізніше було доведено, що кристалографічна орієнтація плівки є наслідком ефекту самоупорядкування, викликаним в результаті мінімізації вільної поверхневої енергії кристалу та взаємодією між осаджуваним матеріалом та поверхнею підкладки [27].

2.2. Структурні властивості плівок ZnO на сапфірових та скляних підкладках.

На одержаних дифрактограмах плівок із концентрацією домішки від 1 до 10% Ga спостерігалися лише рефлекси піків, властивих оксиду цинку та жодних ознак інших фаз (β-Ga_2O_3, $ZnGa_2O_4$) не спостерігалося. Спектри рентгенівської дифракції плівок ZnO, легованих галієм і осаджених на сапфірі та склі, мають значні відмінності (рис.2). При осадженні на сапфірі плівки ZnO із 1% галію демонструють чіткий пік (002) та дуже слабкий (101). Однак із збільшенням кількості галію спостерігається монотонне зростання піка (101) та зменшення інтенсивності (002). Раніше такий ефект під час осадження плівок оксиду цинку легованих галієм частково спостерігався [23].

Плівки, осаджені на склі, показали значно гіршу структурну досконалість порівняно із плівками на сапфірових підкладках. Для плівки ZnO, легованої 1% Ga, спостерігалися ледь помітні рефлекси, які відповідали пікам (101), (002), та (100). При збільшенні кількості галію до 3% відповідні піки на рентгенограмі проявляються чіткіше та домінуючим стає пік (002), інтенсивність якого знову спадає при подальшому збільшенні концентрації легуючої домішки. Очевидно, що загальна тенденція зміни переважної орієнтації плівки при збільшенні кількості домішки галію відслідковується і в випадку

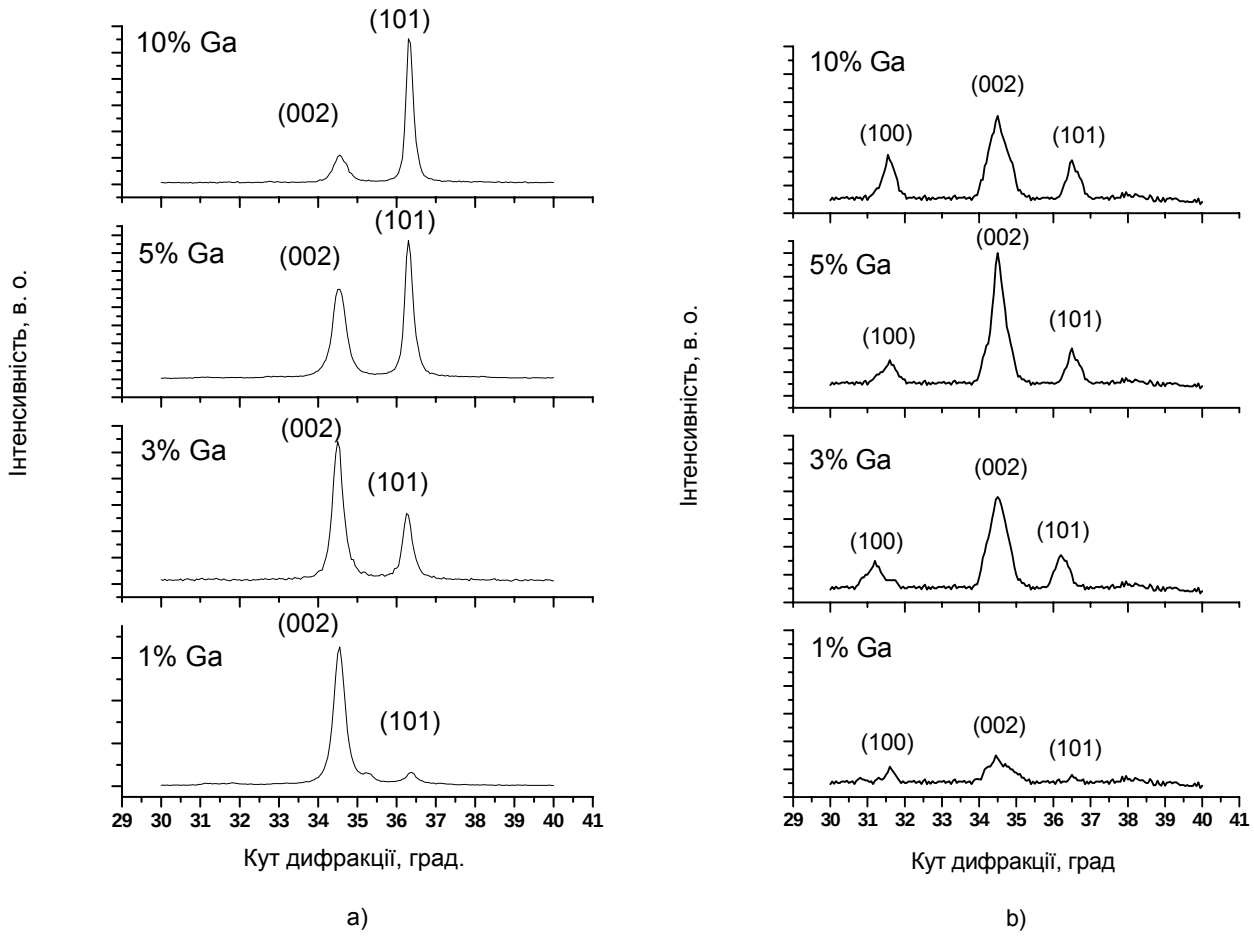

Рис. 2. Спектри рентгенівської дифракції тонких плівок ZnO, легованих галієм (1, 3, 5, 10 % ваг.), осаджених на сапфірі (a) та склі (b).

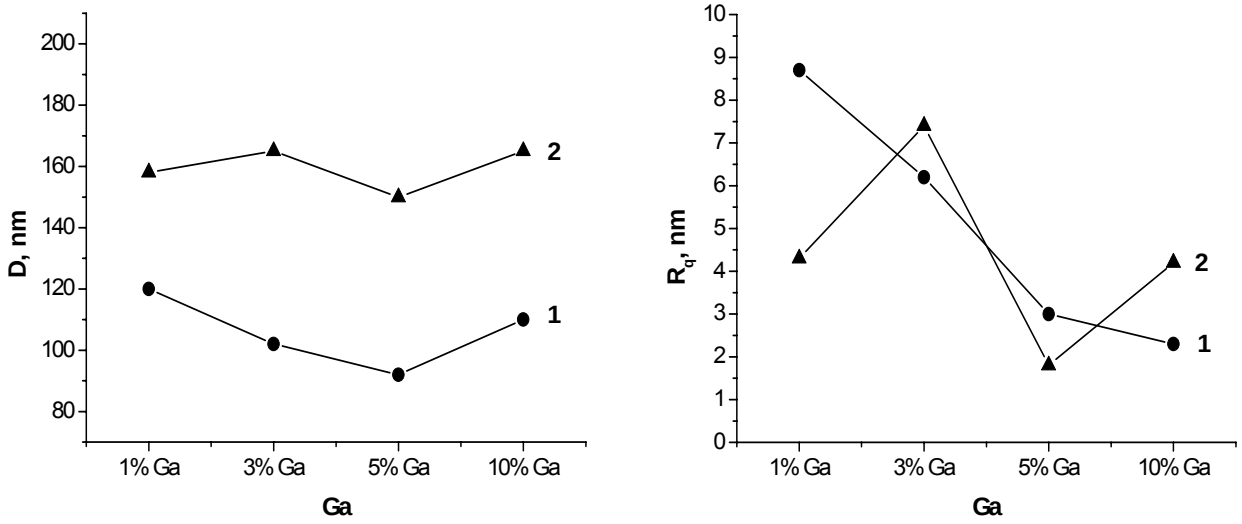

Рис. 3. Залежності розміру зерна D та середньоквадратичної шорсткості R_q для плівок ZnO:Ga осаджених на сапфірових (1) та скляних (2) підкладках.

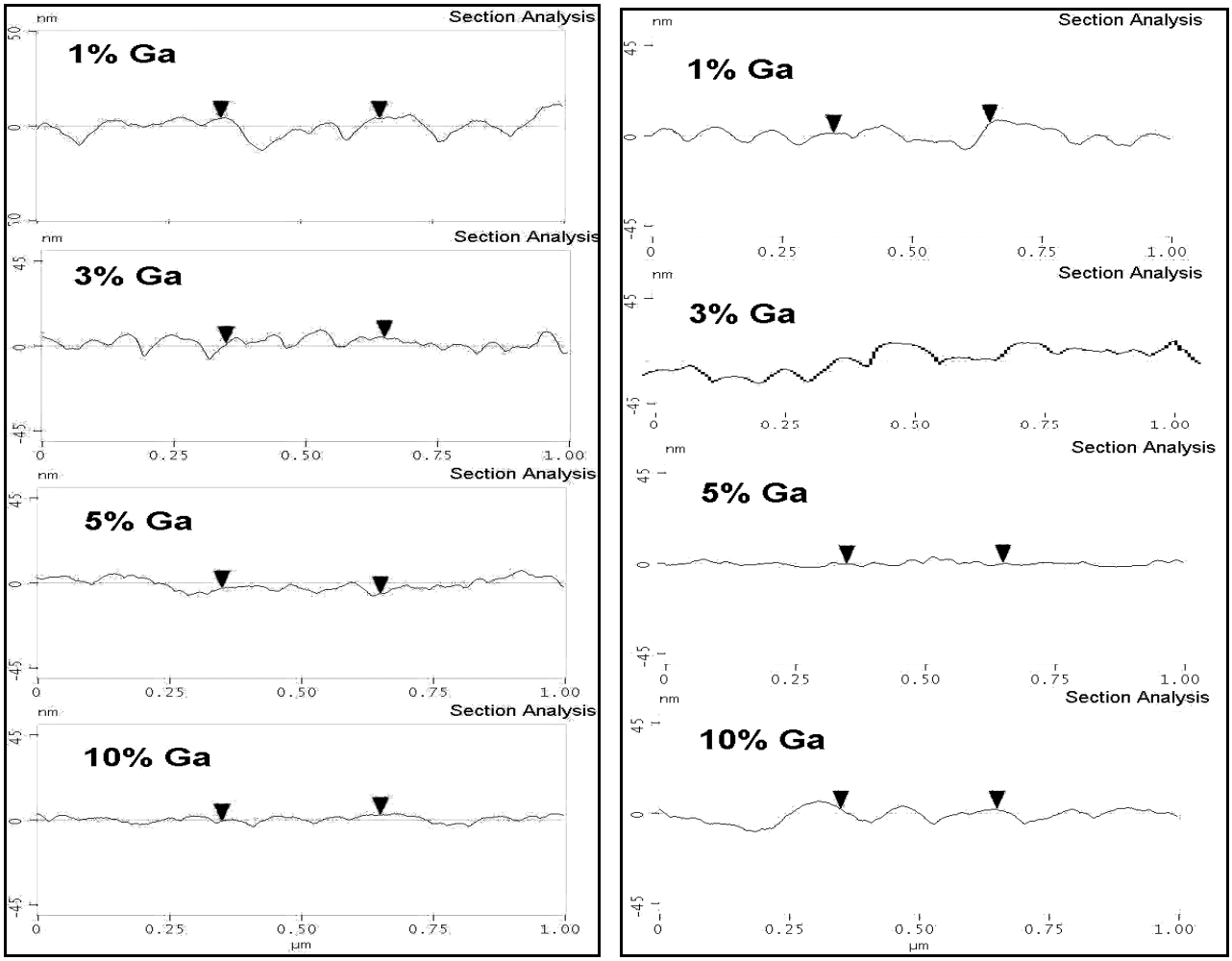

Рис. 4. Профілі поверхні плівок оксиду цинку, легованих галієм та осаджених на монокристалічних (1) та скляних (2) підкладках.

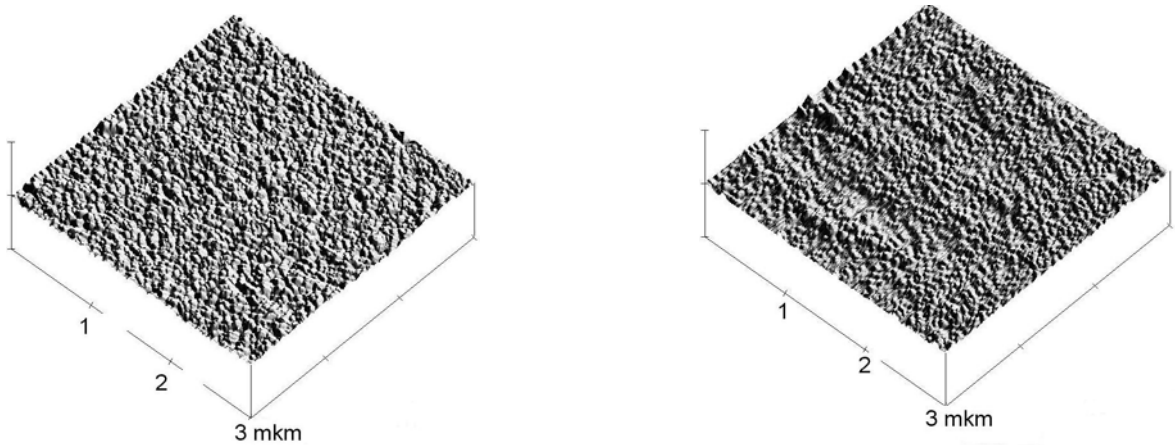

Рис. 5. Морфологія поверхні плівок із найменшою шорсткістю, осаджених на сапфірі (1 – ZnO:Ga – 10%,) та склі (2 – ZnO:Ga - 5%).

осадження на аморфну підкладку.

2.3. Морфологія плівок ZnO:Ga, осаджених на монокристалічних та аморфних підкладках.

Середньоквадратична шорсткість плівки (“root mean square roughness”) R_q, визначалась із формули:

$$Rq = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (Zi - Zave)^2}{N}}$$

Середню шорсткість R_a визначали за формулою:
де Z_i – висота точки,
Z_{ave} – середня висота по поверхні,
N – кількість точок.

Розмір зерна D визначався автоматично та знаходився в межах 90 - 170 нм для обох типів підкладок при різних концентраціях галію. На рис. 3 зображено залежності розміру зерна та середньоквадратичної шорсткості R_q для плівок ZnO:Ga осаджених на сапфірових та скляних підкладках. Середній розмір зерен у плівках ZnO:Ga на сапфірі зменшується від 120 до 92 нм із збільшенням кількості домішки від 1 до 5% галію відповідно. Однак із подальшим зростанням кількості домішки (до 10% Ga) спостерігається збільшення розміру зерна до 110 нм. Поряд з цим шорсткість монотонно зменшується від 8,7 нм для 1% Ga до мінімального значення 2,3 нм при 10% домішки галію. Для плівок, осаджених на склі, значення розміру зерна із збільшенням домішки галію знаходиться в межах 158 – 165 нм та має вигляд кривої із мінімумом 150 нм для 5% Ga. При цьому шорсткість плівок на склі веде себе аналогічно розміру зерен і мінімальне значення шорсткості для плівки із 5% Ga складає 1,8 нм. Цікаво те, що саме плівка із мінімальною шорсткістю була найбільш текстурованою та з максимально вираженим (002) піком. На рис. 4 зображено профілі поверхні плівок оксиду цинку, легованих галієм осаджених на обох типах підкладок, одержані за допомогою атомно-силової мікроскопії. Візуально чітко видно описані вище зміни морфології поверхні із зміною вмісту домішки галію. Зображення атомно-силової мікроскопії плівок ZnO:Ga на монокристалічній та аморфній підкладках представлені на рис. 5. Раніше частково повідомлялося про властивість галію зменшувати шорсткість та згладжувати поверхню плівок оксиду цинку [28].

III. Результати та обговорення.

Вплив галію на епітаксійний ріст плівок різноманітних напівпровідників є реальною закономірністю. Так, наприклад, галій стимулює ріст досконалих епішарів GaN на AlN і змінює механізм формування квантових точок GaN на AlN [29]. Автор пов’язує ці явища із зміною швидкості дифузії адсорбованих атомів (чи молекул) в присутності галію. Так енергії активації дифузії адсорбованих атомів в умовах недостатку галію – 1,8 еВ. При надлишку галію ця величина знижується в 4,5 рази до 0,4 еВ. Таким чином надлишок галію в процесі росту епітаксійних структур змінює швидкість дифузії атомів основної речовини та в результаті призводить до покращення структурної досконалості та гладкості плівок. Саме таким чином ми схильні пояснювати згладження поверхні плівок із збільшенням концентрації галію. Така властивість галію як домішки є корисною та сприятиме використанню оксиду цинку при конструюванні оптоелектронних приладів, в якості прозорих провідних шарів та прозорих електродів для сонячних елементів. Ефект зміни переважної орієнтації плівки зв’язаний із розміщенням галію у гратці оксиду цинку. Раніше повідомлялося про низьку розчинну здатність галію у об'ємному оксиді цинку – 1 – 1,5% [30] та спостерігалося збільшення розчинності Ga до 3 % у епітаксійних плівках ZnO, осаджених методом MOCVD на підкладках з сапфіру із орієнтацією $(1\bar{1}02)$ та до 7,5 % на підкладках $ZrO_2(Y_2O_3)$ із орієнтацією (111) [31]. Автори пояснюють це тим, що для плівок ця величина може значно зростати за рахунок епітаксійного впливу підкладки [32]. Подібне значне розширення діапазону твердого розчину $Zn_{1-x}Mg_xO$ спостерігалося раніше: для об'ємного матеріалу x = 0,02 – 0,04, а для високоякісних епітаксійних плівок x = 0,36 [33]. Поряд із тим, відомо, що галій може сегрегувати на границях зерен в плівках ZnO [19]. Ми схильні вважати, що атоми галію частково сегрегуються на границях зерен, змінюють вільну поверхневу енергію і відповідно переважна орієнтація плівки теж змінюється

Висновки

Вивчено структуру та морфологію тонких плівок оксиду цинку із різною кількістю галію (1, 3, 5, 10 %), осаджених на підкладках аморфного та монокристалічного типу. Показано можливість одержання прозорих провідних плівок із відмінними морфологічними характеристиками саме на дешевих скляних підкладках. Виявлено ефект зміни переважної орієнтації плівки із (0001) до (101) для монокристалічної підкладки та загального покращення кристалічності для плівок на аморфних підкладках із збільшенням кількості галію. Відмічено загальну властивість галію як домішки зменшувати шорсткість одержуваних плівок оксиду цинку. Спостерігається постійне зменшення шорсткості плівок оксиду цинку із збільшенням кількості галію, осаджених на монокристалічних підкладках та мінімальне значення R_q = 2,3 нм досягається при 10% Ga. На аморфних підкладках мінімальна шорсткість R_q = 1,8 нм при 5% Ga, що є порівняно низькою із шорсткістю плівок ITO [23].

Подяка

Автори роботи щиро вдячні Харківському Інституту монокристалів НАН України та особисто О.Я. Данько за надані сапфірові підкладки. Ця робота була частково підтримана програмою "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології" (проект 24/05-Н) та частково фінансувалися за проектом SSF-SIG (проф. Р.Якімова). Автори щиро вдячні Центру Матеріалознавства та Нанотехнологій при Університеті Осло (Норвегія) та особисто У.Нільсен, У.Гроснер та проф. Б-Г.Свенсону за допомогу у виконанні даної роботи

Храновський В.Д. – аспірант Чернівецького національного університету;
Копилова Л.І. – кандидат фіз.-мат. наук, ст. науковий співробітник відділу рентгеноструктурного аналізу Інституту проблем матеріалознавства НАНУ;
Лазоренко В.Й. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник ІПМ НАНУ;
Лашкарьов Г.В. – кандидат фіз-мат. наук, керівник відділу матеріалів функціональної електроніки та кріогенних досліджень ІПМ НАНУ;

[1] Ya.I. Alivov, E.V. Kalinina, A.E. Cherenkov, D.C. Look, B.M. Ataev, A.K. Omaev, M.V. Chukichev, D.M. Bagnall. Fabrication and characterization of *n*-ZnO/*p*-AlGaN heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates // *Appl. Phys. Lett*., **83**(23) pp. 4719-4721 (2003).
[2] W. Xu, Z. Ye, T. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, J. Huang. Low-pressure MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as the dopant source // *J. Cryst. Growth* **265**, pp. 133–136 (2004).
[3] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. Comparative study of textured and epitaxial ZnO films // *J. Crystal Growth* **216** p. 326-329 (2000).
[4] Y. Chen, H. Ko, S. Hong, T. Yao. Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers // *Appl. Phys. Lett*. **78**, pp. 1469 (2001).
[5] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. Ferroelectric behavior of Li-doped ZnO thin films on Si (100) by pulsed laser deposition // *Appl.Phys.Lett*. **74** pp. 2534 (1999).
[6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Gibert, D. Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors // *Science* **287** p. 1019 (2000).
[7] K. –W. Nielsen, J.B. Philipp, M. Opel, A. Erb, J. Simon, L. Alff, R. Gross. Ferromagnetism in Mn-doped ZnO due to impurity bands // *Superlattices and Microstructures* **37** pp. 327 – 332 (2005).
[8] W. Yang, R.D. Vispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkates, H. Shen. Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ thin films // *Appl.Phys.Lett.* **78** pp. 2787-2789 (2001).
[9] S. Liang, H. Sheng Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen. ZnO Schottky Ultraviolet Photodetectors // *J. Cryst. Growth*, **225**, pp. 110-113 (2001).
[10] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel. Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature // *Appl. Phys. Lett*., **85**(14) pp. 2541–2543 (2004).
[11] R.G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors // *MRS Bulletin*, pp. 52-57 (2000).
[12] T. Minami, H. Nanto, S. Takata. Al-doping of ZnO films // *Jpn. J. Appl. Phys .II*, **3** L280 (1984).
[13] B.H. Choi, H.B. Im, J.S. Song, K.H. Yoon. Optical and electrical properties of Ga_2O_3-doped ZnO films prepared by r.f. sputtering // *Thin Solid Films* **193** p. 712-720 (1990).
[14] P.S. Vijayakumar, K.A. Blaker, R.D. Weiting, B. Wong, A.T. Halani, C. Park, U.S. Patent No. 4.751.149 (1988).
[15] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata. Properties of pure and doped ZnO films deposited on sapphire substrates // *Jpn. J. Appl. Phys. II*, **25** L776 (1986).
[16] S.H. Jeong, B.N. Park, S.B. Lee, J.H. Boo. Ag as dopant for ZnO thin films deposited by r.f. sputtering // *Surface & Coatings Technology* **193** pp. 340– 344 (2005).
[17] J. Hu and R.G. Gordon. Perspective materials for solar cell application // *Sol. Cells* **30** p. 437 (1991).
[18] J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. Jun Park. High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells // *Thin Solid Films* **480–481** p. 213– 217 (2005).
[19] K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto. Improvement of ZnO TCO film growth for photovoltaic devices by reactive plasma deposition (RPD) // *Thin Solid Films* **480–481** pp. 199– 203 (2005).
[20] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, H. Ma. Effects of sputtering power on the properties of ZnO:Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature // *J. Cryst. Growth* **274** pp. 474–479 (2005).
[21] J. Hu, R.G. Gordon. Novel application of thin TCO // *J. Appl. Phys*. **72** p. 1381-1384 (1992).
[22] V. Srikant, V. Sergo, D.R. Klarke. Textured ZnO films deposited on monocrystalline substrates // *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, pp. 1931-1938 (1995)
[23] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito. Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self texture // *J. Cryst. Growth* **130**, pp. 269-275 (1993).

[24] J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, and C.A. Wolden. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Thin Solid Films* **473** pp. 35-40 (2005).
[25] V.A. Karpina, V.D. Khranovskyy, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, I.V. Blonsky, V.A. Baturin. Structure, morphology and photoluminescence properties of ZnO films // *NATO ARW Proc.,* **194**, p. II. (2004).
[26] V. Khranovskyy, U. Grossner, G. Lashkarev, B.G. Svensson, and R. Yakimova. PEMOCVD of ZnO films, doped by Ga and some of their properties // *Superlattices and Microstructures* - paper submitted for publication in EMRS 2005 Proceedings.
[27] A. Van der Drift. Zinc oxide films growth mechanism // *Philips Res. Rep*. **22** pp. 267-269 (1967).
[28] X. Jiang, C.L. Jia, B. Szyszka. Manufacture of specific structure of aluminum-doped zinc oxide films by patterning the substrate surface // *Appl. Phys. Lett*. **80** p. 3090 (2002).
[29] N.R. Aghaalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan, S.I. Petrosyan. Absorption and reflection analysis of transparent conductive Ga-doped ZnO films // *Semicond. Sci. Technol.* **20** pp. 80–85 (2005).
[30] B. Daudin, *Abstracts of XXXII International school Physic Semicond Compounds*, Polish Acad. Sci, Inst. Physics, p.117 (2003).
[31] G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier. Phase relations, transparency and conductivity in Ga_2O_3-SnO_2-ZnO // *Sol. State Sc.* **4** pp. 317 – 322 (2002).
[32] A.R. Kaul, O.Yu. Gorbenko, A.N. Botev, L.I. Burova. MOCVD of pure and Ga doped epitaxial ZnO // *Superlattices and Microstructures* – paper submitted for publication in EMRS 2005 Proceedings.
[33] A.R. Kaul, O.Yu. Gorbenko, A.A. Kamenev, Epitaxial stabilization effect on the Ga solubility in ZnO films // *Russ. Chem. Rew.,* **73** pp. 541-548 (2004)
[34] A.K. Sharma, J. Narayan, J.F. Muth, C.W. Teng, C. Jin, A. Kvit, R.M. Kolbas, O.W. Holland. Optical and structural properties of epitaxial $Mg_xZn_{1-x}O$ alloys // *Appl. Phys. Lett.* **75** pp. 3327-3329 (1999).

V. Khranovskyy, L.I. Kopylova, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V. Karpina

Features of Structure and Morphology of ZnO:Ga Films, Deposited on Monocrystalline and Amorphous Substrates

Institute for Problems of Materials Science National Academy of Sciences of Ukraine
UA-03142, Kiev-142; 3,Krzhizhanovsky Str, Phone: +380 44 424-3228
Fax: +380 44 424-2131 E-mail: v.khranovskyy@ipms.kiev.ua

The structure and morphology features of ZnO thin films, doped by various Ga content (1, 3, 5, 10%) deposited by PEMOCVD on monocrystalline and amorphous substrates were investigated. The possibility of transparent conductive films with perfect morphological characteristics obtaining on cheap glass substrates was reported. The effect of preferred orientation change from (002) to (101) for monocrystalline substrate and improvement of the structural quality for films on amorphous substrate with Ga content increasing was revealed. The general feature for Ga as dopant to decrease the roughness of deposited ZnO films was reported. The minimal roughness was 2.3 nm at 10% of Ga dopant for ZnO films deposited on monocrystalline substrate and 1.8 nm at 5% of Ga for films on amorphous substrate. Such properties of Ga as dopant are useful for application of Ga doped ZnO films as transparent conductive layers, transparent electrodes for solar cells and optoelectronic devices.