

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

В. о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__ р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: «Фотолюмінесценція та раманівське розсіювання плівок
ZnO:Al,N»

Виконав:

студент IV курсу, групи ДП-91

Шакун Денис Олександрович

Керівник: доц. каф. МЕ, к.ф.-м.н., с.д.,

Євтушенко Арсеній Іванович

Консультант з нормоконтролю: ст.викл.каф.МЕ, к.т.н.,

Королевич Любомир Миколайович

Консультант з інформаційних питань: доц. каф МЕ, к.т.н.,

Діденко Юрій Вікторович

Рецензент:

Засвідчую, що в цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2023 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Шакун Денис Олександрович

1. Тема роботи «Фотолюмінесценція та раманівське розсіювання плівок ZnO:Al,N», керівник роботи Євтушенко Арсеній Іванович, доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.д., затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р.
№ _____

2. Термін подання студентом роботи

09.06.2023

3. Вихідні дані до роботи

Спектри фотолюмінесценції та раманівського розсіювання плівок ZnO:Al,N, осаджених магнетронним розпиленням на кремнієвих підкладках.

4. Зміст роботи

Огляд літератури плівок ZnO, легованих алюмінієм та/або азотом, аналіз результатів фотолюмінесценції та раманівського розсіювання плівок ZnO:Al,N.

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо)

Презентація

6. Консультанти розділів роботи*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання

14.04.2023

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1	Літературний огляд статей	17.04.2023 - 04.05.2023	
2	Аналіз результатів вимірювання	05.05.2023 - 21.05.2023	
3	Оформлення дипломної роботи	22.05.2023 - 07.06.2023	

Студент

Денис ШАКУН

Керівник

Арсеній ЄВТУШЕНКО

* Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено керівника дипломної роботи.

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 49 сторінках, вона містить 2 розділи, 14 рисунків, 3 таблиці та 34 джерела у переліку посилань.

Об'єктом дослідження є леговані алюмінієм та азотом тонкі плівки ZnO.

Предмет роботи - фотолюмінесценція та раманівське розсіювання плівок ZnO:Al,N.

Мета роботи – дослідити фотолюмінесценцію та раманівське розсіювання плівок ZnO:Al,N для аналізу дефектів, які генеруються в плівці оксиду цинку при подвійному легуванні азотом та алюмінієм.

У першому розділі роботи було здійснено літературний огляд, в якому розглянуто особливості та різноманітність застосування тонких плівок ZnO для різноманітних практичних застосувань. Також було проведено порівняння властивостей легованих азотом (ZnO:N) та алюмінієм (ZnO:Al) плівок оксиду цинку. В огляді зосереджено увагу на таких методах дослідження як рентгенівська дифракція, фотолюмінесценція та раманівське розсіювання, що дозволяють вивчати структуру та оптичні властивості матеріалу.

В другому розділі було описано магнетронну технологію осадження плівок ZnO:Al,N, описано методи їх дослідження та представлені результати досліджень властивостей отриманих плівок. Зокрема, було проведено аналіз елементного розподілу в матеріалі, вивчено його фотолюмінесценцію та раманівське розсіювання, проаналізовано типи дефектів. Ці дослідження дозволили отримати необхідну інформацію про структуру та оптичні властивості плівок, яка є важливою для подальшого використання цих матеріалів у різних технологічних застосуваннях.

Ключові слова: оксид цинку, оксид цинку легований алюмінієм та азотом, фотолюмінесценція, раманівське розсіювання, вч магнетронне розпилення

ABSTRACT

The work is presented on 49 pages, contains 2 chapters, 14 figures, 3 tables, and 34 references.

The object of study is aluminum and nitrogen doped ZnO thin films.

The subject of the work is photoluminescence and Raman scattering of ZnO:Al,N films.

The aim of the work is to study the photoluminescence and Raman scattering of ZnO:Al,N films to analyze defects generated in a zinc oxide film during double doping with nitrogen and aluminum.

In the first section of the paper, a literature review was conducted, which considered the features and diversity of ZnO thin films for various practical applications. A comparison of the properties of nitrogen-doped (ZnO:N) and aluminum-doped (ZnO:Al) zinc oxide films was also made. The review focuses on such research methods as X-ray diffraction, photoluminescence, and Raman scattering, which allow studying the structure and optical properties of the material.

The second section describes the magnetron deposition technology of ZnO:Al,N films and the methods of their study. Also, the results of studies of the properties of the obtained films were presented. In particular, we analyzed the elemental distribution in the material, studied its photoluminescence and Raman scattering, and analyzed the types of defects. These studies provided the necessary information about the structure and optical properties of the films, which is important for the further use of these materials in various technological applications.

Keywords: zinc oxide, zinc oxide alloyed with aluminum and nitrogen, photoluminescence, Raman scattering, radio frequency magnetron sputtering

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП.....	9
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	10
1.1. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання плівок ZnO:N.....	10
1.1.1. Рентгенівська дифракція (XRD) плівок ZnO:N.....	12
1.1.2. Фотолюмінесценція плівок ZnO:N.....	13
1.1.3. Раманівське розсіювання плівок ZnO:N.....	16
1.2. Дослідження ФЛ та РР для плівок ZnO:Al вирощених методом магнетронного розпилення.....	20
1.2.1. Рентгенівська дифракція (XRD) плівок ZnO:Al.....	21
1.2.2. Фотолюмінесценція плівок ZnO:Al.....	24
1.2.3. Раманівське розсіювання плівок ZnO:Al.....	26
1.3. Огляд робіт по фотолюмінесценції та раманівському розсіюванню плівок ZnO:N,Al.....	29
1.3.1. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:N.....	29
1.3.2. Дослідження фотолюмінесценції та Раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:Al.....	30
1.3.3. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:N,Al.....	32
1.3.4. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:N за різних концентрацій кисню.....	33
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	36

2.1. Осадження плівок ZnO:Al,N методом магнетронного розпилювання.....	36
2.2. Методи дослідження зразків.....	36
2.3. Результати та обговорення.....	37
2.3.1. Елементний склад плівок ZnO:Al,N.....	37
2.3.2. Фотолюмінесценція плівок ZnO:Al,N.....	37
2.3.3. Раманівське розсіювання (КРС) плівок ZnO:Al,N.....	41
ВИСНОВКИ.....	43
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	45

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ФЛ/PL - Фотолюмінесценція

РС/RS - Раманівська спектроскопія

РР – Раманівське розсіювання

ППО - Прозорі провідні оксиди

ІТО - Оксид індію, легований оловом

АХ - Антистоксова дифузія

XRD - Рентгенівська дифракція

FWHM - Повна ширина на половині максимуму

NBE – Міжзонна (крайова) емісія

DLE – Глибокозонна (дефектна) емісія

УФ/UV - Ультрафіолет

ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) є одним з найбільш перспективних напівпровідникових матеріалів з широкою забороненою зоною, що робить його привабливим для широкого спектра застосувань у сучасній електроніці та оптоелектроніці [1]. В особливості ZnO входить його висока хімічна стійкість, екологічна безпечність, низька вартість та легка доступність вихідних компонентів [2]. Останні роки принесли значний прогрес у дослідженні структури та властивостей плівок ZnO , а особливу увагу залучило легування ZnO різними домішками для контролю його оптичних та електронних характеристик.

Одним з ключових аспектів дослідження плівок ZnO є вивчення їх фотолюмінесценції та раманівського розсіювання. Фотолюмінесценція - це явище, при якому матеріал поглинає світлову енергію та випромінює його у вигляді світлових фотонів. Раманівське розсіювання, з свого боку, полягає в розсіюванні фотонів світла внаслідок взаємодії зі структурними дефектами та коливаннями атомів у матеріалі. Ці дві характеристики - фотолюмінесценція та раманівське розсіювання - мають велике значення для вивчення структури та властивостей плівок ZnO:Al,N . Легування ZnO алюмінієм (Al) та азотом (N) впливає на його оптичні та електронні властивості [3], що робить ці плівки привабливими для різноманітних пристроїв, таких як сонячні елементи, фотодетектори, світловипромінюючі діоди та інші.

Таким чином, дана дипломна робота присвячена вивченню фотолюмінесценції та Раманівського розсіювання плівок ZnO:Al,N , з метою отримання нових знань щодо їхньої структури та оптичних властивостей, а також виявлення можливостей для подальшого вдосконалення та використання цих матеріалів у сучасній електроніці та оптоелектроніці.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Останніми роками ZnO привернув велику увагу через його потенційне застосування в оптоелектронних і прозорих електронних пристроях завдяки своїй прямій широкій забороненій зоні (складає близько 3,37 eV при кімнатній температурі) і великій енергії зв'язку екситонів (~60 meV) [3]. Однак на сьогоднішній день ZnO ще не широко використовується в практичних пристроях через труднощі в отриманні стабільної провідності р-типу відтворюваним способом. Прозорі провідні оксиди (ППО) стали важливою темою досліджень і зараз інтенсивно вивчаються. Оксид індію, легований оловом (ITO), є одним з найпривабливіших матеріалів для застосування в якості прозорих провідних електродів у багатьох фотоелектронних пристроях, таких як сонячні батареї, рідкокристалічні дисплеї, а також випромінювачі ультрафіолетового світла, де потрібен низький питомий опір і високе оптичне пропускання у видимому діапазоні. З іншого боку, безіндієві матеріали на основі ZnO, завдяки своїй низькій вартості, термічній стабільності, великому ресурсу та екологічності, є конкурентною альтернативою добре розвиненому ITO [3]. Існує велика кількість повідомлень про вплив різних допантів, таких як Al, N, Ti, W, Hf, Zr, Ru і Ga, на електричні та оптичні властивості тонких плівок ZnO [4].

1.1. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання плівок ZnO:N

Дотепер азот (N) вважається найперспективнішою легуючою добавкою р-типу для ZnO через його іонний радіус, подібний до кисню, і стійкість до утворення центру AX, комплексу глибоких дефектів, що компенсує акцептори.

Процеси рекомбінації носіїв і фононного розсіювання є важливими проблемами в напівпровіднику, оскільки вони мають значний вплив на оптичні та електричні властивості матеріалу [6].

Два потужні методи оптичної характеристики, фотолюмінесценція і раманівська спектроскопія, зазвичай використовуються для швидкого і ґрунтовного вивчення рекомбінації носіїв і транспортних процесів. Нещодавно було повідомлено про дослідження ФЛ і Раманівського розсіювання ZnO, легованого N (ZnO:N), однак розуміння фундаментальних властивостей ZnO:N все ще є відносно неповним. Щоб глибше зрозуміти вплив зовнішніх дефектів, викликаних легуванням азотом, на оптичні та вібраційні властивості ZnO, у цій роботі були проведені дослідження ФЛ та резонансного раманівського розсіювання у тонких плівках ZnO:N при кімнатній температурі. Очевидні зміни у властивостях PL і RRS спостерігалися в ZnO:N, і були детально обговорені механізми, що лежать в основі впливу легування азотом на оптичні та вібраційні властивості ZnO [6].

Плівку легованого азотом оксиду цинку (ZnO:N) осаджено на кварцову підкладку при 773 K методом реактивного радіочастотного (RF) магнетронного розпилення з використанням суміші азоту та кисню як розпилювального газу. Результати вимірювання Холла показують, що плівка ZnO:N після відпалу при 923 K має р-типу провідності, яка має питомий опір за нижчої кімнатної температури 2,9 Ом-см, рухливість Холла 18 см²/Вс і концентрацію носіїв заряду, відповідно. Аналіз складу підтвердив, що азот (N) інкорпорований в ZnO і знаходиться в двох хімічних станах в плівці ZnO:N. Плівка ZnO:N має високу оптичну якість і демонструє сильніше випромінювання ближнього краю забороненої зони (БЗЗ) в температурно-залежному спектрі фотолюмінесценції, енергетичний рівень акцептора був оцінений як розташований на 110 меВ вище валентної зони. Механізм р-типу провідності плівки ZnO:N обговорено в цій роботі [5].

1.1.1. Рентгенівська дифракція (XRD) плівок ZnO:N

На рисунку 1.1 показані рентгенограми нелегованих плівок ZnO та ZnO:N, відпалених при 923 K [5]. З рис. 1 видно, що в обох картинах спостерігається сильний пік (002), два дуже малих піки спостерігаються близько 31,76, 36,25, які приписуються дифракції (100) і (101) площин ZnO (ICDD карта №79-0206), відповідно, з чого випливає, що нелеговані плівки ZnO і ZnO:N мають хорошу кристалічну якість з переважною орієнтацією (002). Інших фаз (таких як Zn_3N_2) не виявлено. Виміряно повну ширину на половині максимуму (FWHM) піку (002), яка становить 0,32 для нелегованого ZnO і 0,34 для плівки ZnO:N.

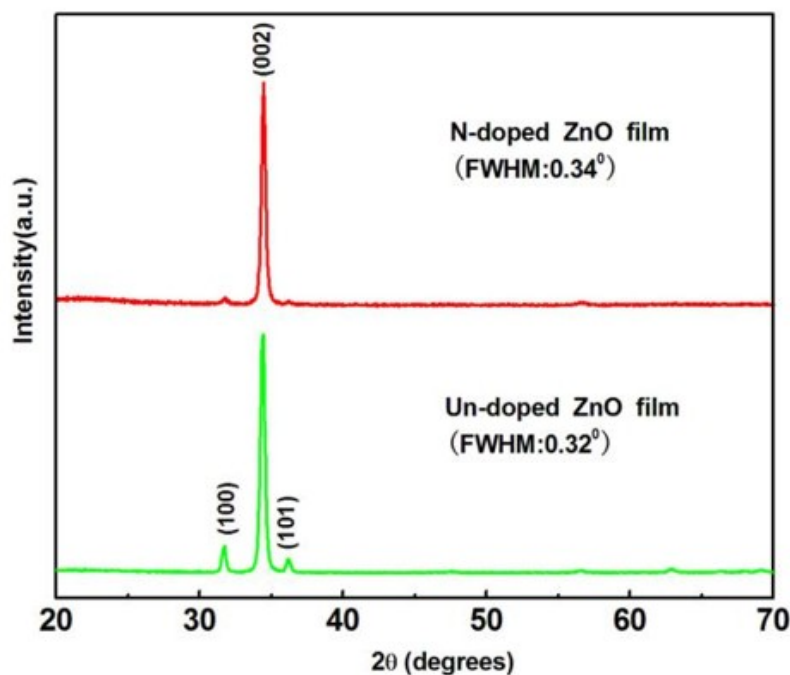


Рисунок 1.1 - Рентгенівські дифракційні картини плівок без домішок та ZnO:N, відпалених при 923 K [5]

Це може бути пов'язано з тим, що включення домішок N у плівку ZnO може створювати більше дефектів у решітці, які вказують на деяке погіршення

кристалічності. Крім того, кут дифракції піку (002) зміщується в бік збільшення кута дифракції з 34,41 до 34,47, а значення d -відстані зменшується з 2,606 до 2,601 Å. Крім того, константа ґратки отримана з дифракційного піку (200) для нелегованої плівки становить 5,212 Å, тоді як константа ґратки, отримана з плівки ZnO:N, дорівнює 5,204 Å. Ця різниця пояснюється заміщенням атомів N атомами O в кристалічній решітці ZnO, що призводить до утворення зв'язків Zn-N у плівці ZnO:N. Оскільки довжина зв'язків Zn-N дещо менша за довжину зв'язків ZnO, то значення d -міжвузлової відстані та постійної ґратки для плівки ZnO:N стає меншим, ніж для плівки нелегованого ZnO, що узгоджується з високим кутом дифракції.

1.1.2. Фотолюмінесценція плівок ZnO:N

На рисунку 1.2 показано температурно-залежні спектри ФЛ плівки ZnO:N, відпаленої при 923 K, спектр ФЛ при 83 K якої містить чітко виражену емісію при 3,363, 3,327, 3,255 та 3,183 eV. Пік при 3,363 eV можна віднести до нейтрально-донорно-зв'язаного екситона (D_0X) з енергією зв'язку з донором 56 meV [9]. Пік випромінювання при 3,327 eV можна віднести до переходу від зони провідності до акцепторного переходу (або від вільних електронів до акцепторного переходу (FA)), як повідомлялося в легovanому миш'яком ZnO. Супроводжуючи FA, з'являються два ступінчасті широкі піки при 3,255 і 3,183 eV з періодичною відстанню ≈ 72 meV, відповідно. Оскільки ця різниця енергій майже ідентична з енергією поздовжнього оптичного фонона, ступінчасті широкі піки приписують поздовжнім оптичним (LO) фононним реплікам FA- nLO ($n = 1, 2$) [5].

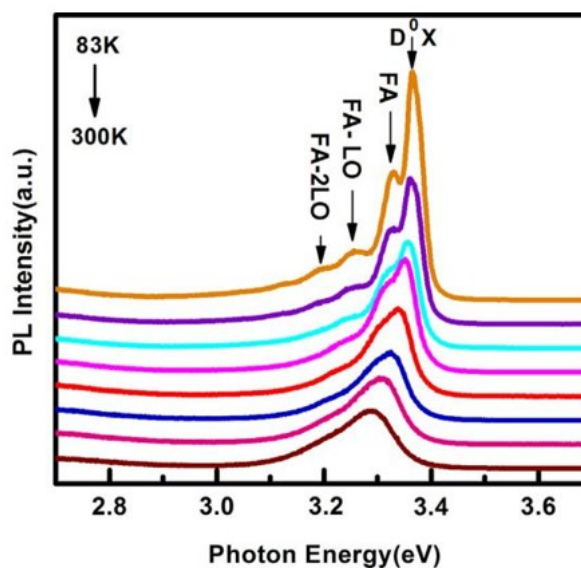


Рисунок 1.2 - Спектри фотолюмінесценції відпаленої при 923 K плівки ZnO:N, виміряні при температурах від 83 до 300 K [D_0X : нейтрально-донорно-зв'язаний екситон, FA: вільні електрони до акцептора, FA-nLO ($n = 1, 2$): поздовжні оптичні (LO) фононні репліки FA випромінювання [5]

Попередні дослідження плівки ZnO:N показали, що енергія акцептора N_o , оцінена за оптичними даними, знаходиться в діапазоні 170-200 меВ. Низький енергетичний рівень акцептора 110 меВ призводить до вищої концентрації дірок порівняно з плівкою ZnO:N, про яку повідомлялося в попередній літературі [8], що свідчить про те, що використання монодопінгу N як легуючої домішки в ZnO було б дуже бажаним з точки зору отримання високої концентрації дірок в ZnO p-типу. На основі експериментальних результатів, згаданих вище, можна зробити висновок, що провідність p-типу в плівці ZnO:N в основному від акцептора N_o , оскільки він має набагато нижчий енергетичний рівень в ZnO.

На рисунку 1.3 показано спектри фотолюмінесценції при кімнатній температурі вирощених нелегованих і легованих N зразків плівок ZnO. Інтенсивний ультрафіолетовий (УФ) пік при 3,286 eV (377,4 нм) спостерігався від нелегованого ZnO. Цей пік розглядався як накладання кількох піків внаслідок зближення піків A- і B-екситонів і зв'язку репліки 1LO-фонона з

розширенням лінії кожного з цих піків при кімнатній температурі, тому його можна віднести до переходу, пов'язаного з вільним збудженням.

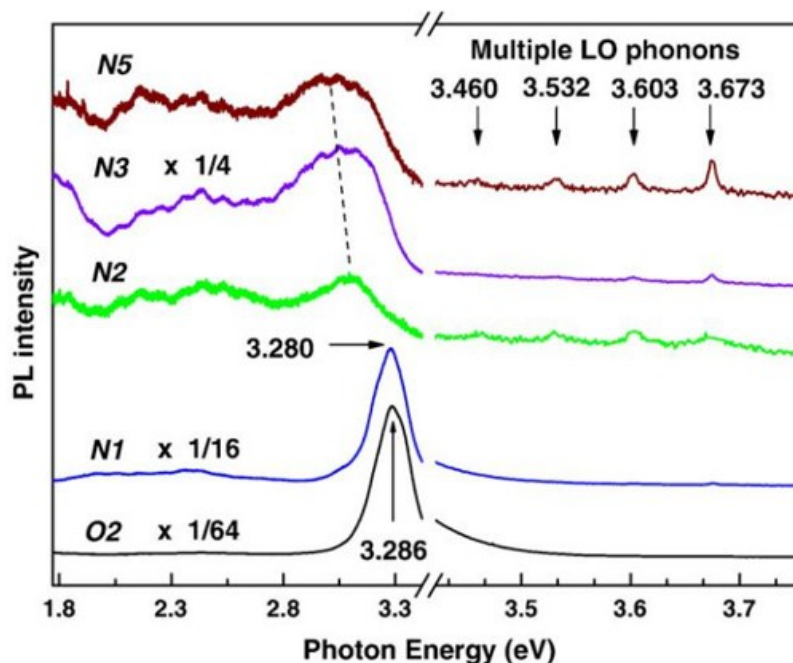


Рисунок 1.3 - Спектри фотолюмінесценції вирощених зразків ZnO при кімнатній температурі, причому у високоенергетичній області також спостерігаються резонансні LO фононні піки, зумовлені раманівським збудженням на довжині хвилі 325 нм [5]

Для зразка ZnO:N N1 з найнижчим парціальним тиском NH₃ в процесі росту УФ-пик з'явився при 3,280 eV (378 нм). Його положення червоного піку змістилося на 6 меВ, а інтенсивність зменшилася на 75% порівняно з нелегованим ZnO, відповідно. Походження піку, як і раніше, пов'язане з вільним екситонним переходом, а незначний зсув піку може бути наслідком деформації, індукованої легуванням N, що призводить до енергетичної зміни зонної структури. При подальшому збільшенні парціального тиску NH₃ УФ-пик стає досить слабким і широким, а його положення червоного піку поступово зміщується до приблизно 3,0 eV. Згідно з недавніми повідомленнями про те, що заміщення азоту на місці кисню (NO) індукує низькорівневий акцепторний рівень, який знаходиться приблизно на 165 меВ

вище валентної зони, а комплекс Zn_i-NO є низькорівневим донором з енергією близько 30 меВ, слабку широку лінію ФЛ при 3,0 еВ можна віднести до рекомбінації донорно-акцепторної пари (ДАП), тобто пов'язаної з низькорівневим донором Zn_i-NO і акцептором NO. Слабка і широка смуга люмінесценції в діапазоні від 2,0 до 2,7 еВ в $ZnO:N$ раніше приписувалася дефектам глибокого рівня, таким як кисневі вакансії (VO) в кристалічній структурі. Крім того, цікаво відзначити, що у високоенергетичній частині спектрів ФЛ $ZnO:N$ спостерігається декілька рівномірно розташованих піків при 3,460, 3,532, 3,603 і 3,673 еВ з інтервалом близько 71 меВ. Ці піки були пов'язані з множинними модами поздовжнього оптичного фононного РРС, що збуджуються лазерною лінією 325 нм [5].

1.1.3. Раманівське розсіювання плівок $ZnO:N$

На рисунку 1.4 показано спектри комбінаційного розсіювання (КР) вирощеного на повітрі N-легованого і нелегованого ZnO , збудженого лазером з довжиною хвилі 514,5 нм (2,410 еВ). Енергія фотона збудження є нижчою за значення E_g для ZnO , що відповідає нерезонансній умові РС. Згідно з відомими правилами селекції комбінаційного розсіювання, в геометрії зворотного розсіювання, що використовувалася в наших вимірюваннях, можна спостерігати лише моди E_2 і $A_1(LO)$, визначені при 437 і 574 cm^{-1} для монокристала ZnO , відповідно. Як видно з обох спектрів, при 559 cm^{-1} з'являється широкий пік від 500 до 740 cm^{-1} , який збуджується від скляної підкладки в результаті високого пропускання для видимої лазерної лінії в тонкій плівці ZnO . Для еталонного зразка ZnO без домішок O_2 чітко спостерігалася мода E_2^{high} при 437 cm^{-1} , очікувана мода $A_1(LO)$ при 574 cm^{-1} була надто слабкою, щоб її можна було спостерігати через відносно малий переріз розсіювання та інтерференцію від сильного фонового сигналу. Для

зразка ZnO:N N5 спостерігалися три аномальні моди комбінаційного розсіювання при 275, 510 і 577 cm^{-1} , за винятком моди E_2^{high} . На основі теоретичних та експериментальних досліджень, раманівська мода при 275 cm^{-1} була пов'язана з локалізованими коливаннями атомів Zn, коли частини їхніх перших найближчих сусідів O заміщуються атомами N у ґратці ZnO. Більше того, інтенсивність моди лінійно корелює з концентрацією N як в легованому, так і в імплантованому N^+ ZnO; таким чином, концентрація N в зразку ZnO:N N5, вирощеному при найвищому парціальному тиску NH_3 , за появою моди може бути оцінена приблизно в 10^{18} cm^{-3} . Аномальна мода при 510 cm^{-1} з'явилася тільки в ZnO:N і може бути інтерпретована як така, що пов'язана з присутністю атомів N в кристалічній решітці ZnO. Раманівська мода при 577 cm^{-1} , яка знаходиться між модами $A_1(\text{LO})$ (574 cm^{-1}) та $E_1(\text{LO})$ (590 cm^{-1}) монокристала ZnO, може бути інтерпретована як квазімода LO зі змішаною симетрією A_1 та E_1 [6].

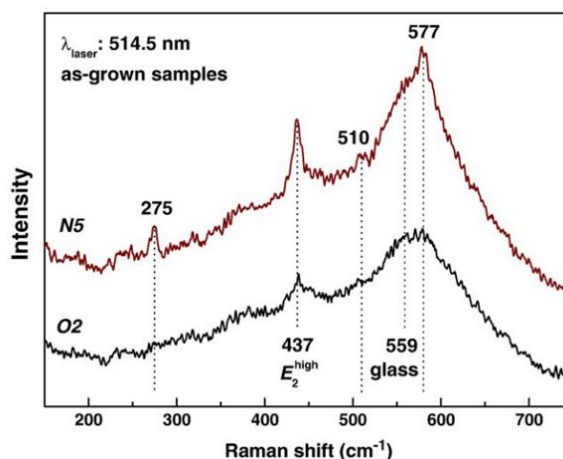


Рисунок 1.4 - Спектри нерезонансного раманівського розсіювання при кімнатній температурі вирощеного нелегованого зразка ZnO (O2) і зразка ZnO, легованого N (N5), збудженого лазерною лінією 514,5 нм [6]

PPC - добре відоме явище, яке виникає, коли енергія збудження близька або більша за оптичну щілину напівпровідника. У цьому випадку віртуальні стани, що беруть участь у процесах розсіювання, заміщуються реальними

електронними станами. Це призводить до збільшення перерізів розсіяння для фононів, які зв'язуються з електронами через взаємодію Фреліха. На рисунку 1.5(a) представлено спектри РРС при кімнатній температурі вирощеного та відпаленого після осадження нелегованого ZnO, збудженого лазерною лінією 325 нм (3,815 еВ). Порівняно з нерезонансними спектрами РС, як показано на рисунку 1.3, LO-фонон був значно підсилений, що свідчить про сильний внесок взаємодії Фреліха в ефективність розсіювання LO-фононів. У вирощеному зразку домінували три рівномірно розподілені раманівські моди при 569, 1138 і 1708 cm^{-1} , які можна віднести до фононів n-го порядку ($n = 1, 2, 3$) $A_1(\text{LO})$ в ZnO відповідно. Цікаво, що інтенсивність цих мод явно зменшується після відпалу. Посилення моди $A_1(\text{LO})$, порівняно з відпаленою, може бути зумовлене наявністю точкових дефектів у вирощеній плівці, які можуть брати участь у процесах РРС через дефектно-індуковане комбінаційне розсіяння.

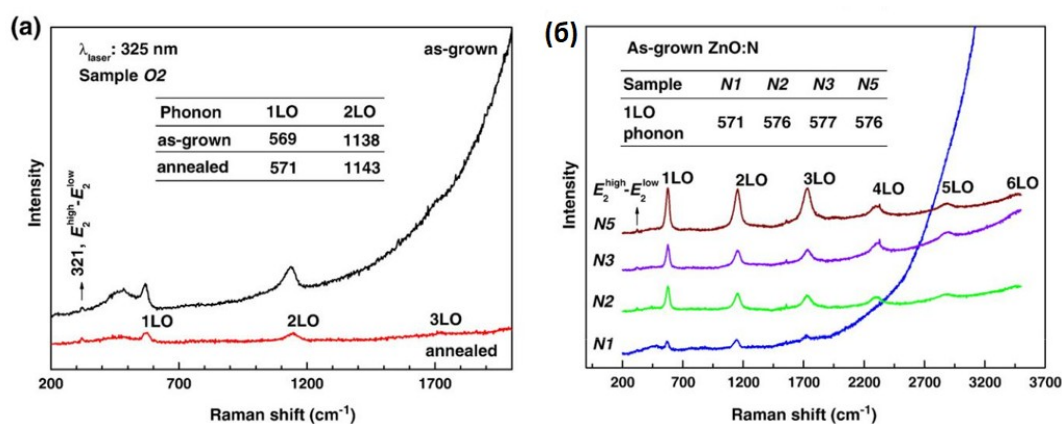


Рисунок 1.5 - Спектри резонансного раманівського розсіювання щойно вирощеного та відпаленого плівок ZnO (a) та ZnO:N зі збудженням 325нм (б)

[6]

Крім того, для мод $A_1(\text{LO})$ і $2A_1(\text{LO})$ у вирощеному зразку чітко спостерігаються червоні зсуви фононних піків у порівнянні з відпаленим зразком, відповідно, для режимів $A_1(\text{LO})$ і $2A_1(\text{LO})$. Слабка мода при 321 cm^{-1}

відповідає процесу комбінаційного розсіяння другого порядку, який, як було доведено, є різницевою модою $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$.

На рисунку 1.5(б) показано мультифононні спектри PPC при кімнатній температурі чотирьох вирощених зразків ZnO:N при збудженні на довжині хвилі 325 нм. Особливості PPC вирощеного зразка ZnO:N N1, з найнижчим парціальним тиском NH_3 в процесі росту, були досить подібні до особливостей PPC нелегованого ZnO. У всьому спектрі спостерігалися фононні моди LO третього порядку і різке зростання інтенсивності розсіяння, що пов'язано з сильним сигналом PL, збудженим від ZnO. При подальшому збільшенні парціального тиску NH_3 порядковий номер PPC досягав шести, а інтенсивності 1LO-фононів помітно зростали. Фонони 1LO вирощеного ZnO:N описуються лоренцевими лініями, а центри піків визначені при 571, 576, 577 і 576 cm^{-1} для зразків N1, N2, N3 і N5, відповідно.

Механізм, що лежить в основі посилення інтенсивності фононів 1LO в ZnO:N, можна пояснити наступним чином: У ZnO:N до ґратки ZnO були включені домішки (зовнішні дефекти), такі як заміщені атоми N та/або комплекси N-N на O-місцях, які можуть спричинити порушення трансляційної симетрії ґратки. При цьому послаблюється збереження імпульсу і в комбінаційному розсіянні можуть брати участь фонони з хвильовими векторами по всій зоні Бріллюена. Оскільки інтенсивність комбінаційного розсіяння для механізму взаємодії Фреліха пропорційна величині хвильового вектора фонона, ці більші хвильові вектори можуть значно посилити внутрішньозонну взаємодію Фреліха і, отже, збільшити відповідний переріз розсіяння. Зі збільшенням парціального тиску NH_3 в процесі росту в кристалічній решітці ZnO очікувано утворюється більше домішок і дефектів, що призводить до подальшого посилення 1LO фононів. Більше того, фоновий сигнал ФЛ явно зменшувався з подальшим збільшенням парціального тиску NH_3 . Посилення багатофононних процесів PPC в ZnO:N може бути пов'язане з різким зменшенням інтенсивності фотолюмінесценції, що створює кращі умови для спостереження обертонів вищих порядків[6].

Таким чином, тонкі плівки ZnO:N були осаджені на аморфне скло при низькій температурі методом електронно-променевого випаровування зі збільшенням парціального тиску легуючого газу NH_3 під час росту. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що плівки ZnO:N, вирощені на склі, все ще зберігають переважну орієнтацію осі c , що відповідає структурі в'юрциту. Систематично досліджено оптичні та рентгеноструктурні властивості плівок ZnO:N при кімнатній температурі. У спектрах ФЛ плівок ZnO:N спостерігається трансформація механізму випромінювальної рекомбінації від вільно-екситонного до донорно-акцепторно-парного переходу. Порівняння нерезонансних спектрів PPC між легованим і нелегованим ZnO чітко показало, що при легуванні NH_3 відбувається інкорпорація атомів N у ґратку ZnO. У ZnO:N при кімнатній температурі спостерігається посилення процесів PPC і LO фононних обертонів до шостого порядку. Причому природа 1LO фонона зазнала трансформації від чистої $A_1(\text{LO})$ моди до квазімоди зі змішаною A_1 і E_1 симетрією. Встановлено, що основні механізми, які пояснюють спостережувані явища, пов'язані із зовнішніми дефектами, інкорпорованими в кристалічну ґратку ZnO при легуванні N[6].

1.2. Дослідження ФЛ та РР для плівок ZnO:Al вирощених методом магнетронного розпилення

Серед легованих матеріалів ZnO найбільш вивченими є тонкі плівки ZnO, леговані Al (AZO). Для отримання плівок AZO було застосовано кілька методів виготовлення, таких як хімічне осадження з газової фази, золь-гель метод, метод хімічного розпилення, імпульсне лазерне осадження, магнетронне розпилення та інші. Магнетронне розпилення є добре відпрацьованою технологією, яка дозволяє отримувати високоякісні тонкі плівки на великомасштабних підкладках при кімнатній температурі і

застосовувати їх для промислового виробництва. Однак цей підхід до отримання плівок передбачає нерівноважні параметри в процесі росту. Електричні та оптичні властивості плівок AZO, як наслідок, чутливі до умов осадження, таких як вид плазми, тиск газу, температура підкладки, потужність розпилення і навіть базовий вакуум [7]. Було повідомлено, що електропровідність була оптимізована шляхом зміни густини потужності розряду і досягла мінімального значення $8,6 \cdot 10^4$ Ом-см при $3,6 \text{ Вт/см}^2$ для плівок ZnO, легованих Al і Ru[7]; В іншому дослідженні виявили вплив робочого тиску на властивості AZO і отримали мінімальний питомий опір при тиску аргону $0,13 \text{ Па}$ на підкладках, нагрітих при 200 C [9]; Було проаналізовано вплив температури підкладки під час напилення плівок ZnO, сильно легованих Al, і виявили, що питомий опір зменшується зі збільшенням температури підкладки, що пов'язано з покращенням кристалічності[9]. Крім того, повідомляється, що положення підкладки має вплив на фізичні властивості тонких плівок. Вплив відстані від осі підкладка-тримач (D_{sha}) на властивості плівок AZO, отриманих спільним розпиленням Zn і Al в присутності реакційноздатної газової суміші Ar-O_2 , і було виявлено значне зменшення гетерогенності зі зменшенням D_{sha} [8]. Оскільки підхід до приготування призводить до різних параметрів приготування, ця робота присвячена впливу відстані від мішені до підкладки на електричні та оптичні властивості плівок ZnO, легованих Al, отриманих при кімнатній температурі методом магнетронного розпилення з використанням мішені ZnO з підкладкою з Al-кристалів[7].

1.2.1. Рентгенівська дифракція (XRD) плівок ZnO:Al

Під час даного дослідження, плівки легованого Al ZnO осаджували на різних відстанях від мішені до підкладки методом радіочастотного магнетронного

розпилення. Розмір кристалітів плівок зменшується зі збільшенням відстані мішень-підкладка, але переважна орієнтація (002) ZnO спостерігається для всіх плівок. Виявлено, що відстань мішень-підкладка має великий вплив на концентрацію носіїв у плівках. Зменшення відстані мішень-підкладка сприяє отриманню вищих концентрацій носіїв заряду. Найнижчий питомий опір $1,1 \cdot 10^3$ Ом-см отримано для плівки при відстані між мішенню і підкладкою 55 мм. Оптичний коефіцієнт пропускання у видимому діапазоні залишається вищим за 90% для всіх плівок, а край поглинання зміщується в бік меншої довжини хвилі зі зменшенням відстані мішень-підкладка. Ширина забороненої зони розширюється на 0,11 еВ за рахунок зсуву Бурштейна-Мосса (БМ) з 3,33 еВ до 3,44 еВ при зменшенні відстані мішень-підкладка з 60 мм до 55 мм. [7]

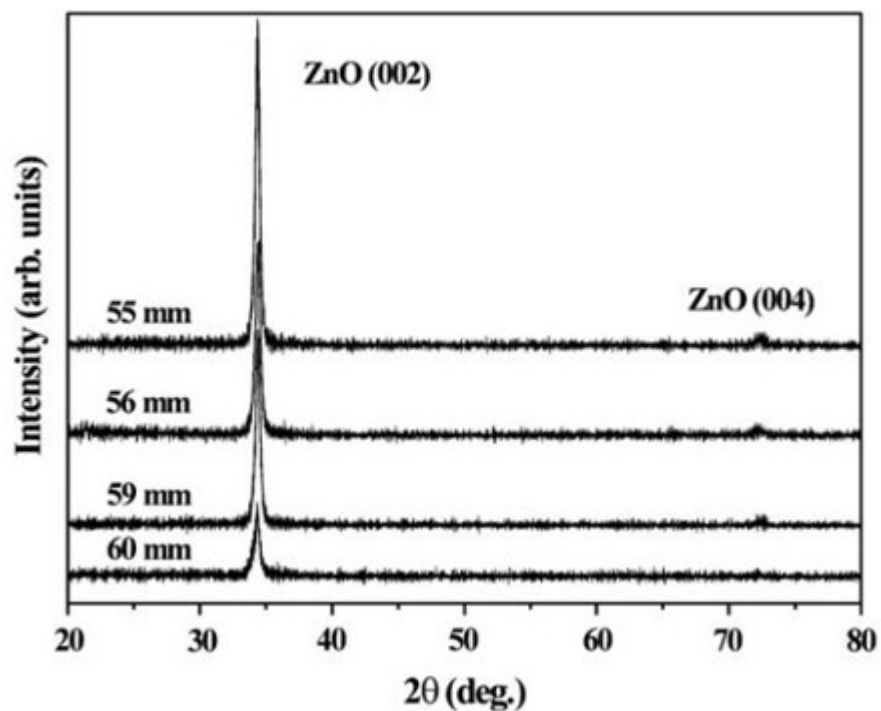


Рисунок 1.6 - Рентгенівські дифракційні профілі тонких плівок ZnO легованих Al на скляній підкладці з різною відстанню між мішенню та підкладкою: 55 мм, 56 мм, 59 мм і 60 мм, відповідно [7]

На рисунку 1.6 наведено рентгенівські дифрактограми для плівок ZnO, легованих Al. Всі плівки мають кристалічну структуру з переважною

орієнтацією (002). Зі зменшенням відстані мішень-підкладка інтенсивність піка (002) зростає, і починають з'являтися піки (004). На рисунку 1.7 показано зміну повної ширини на половині максимуму (FWHM) від піку (002) з відстанню між мішенню та підкладкою. FWHM зменшується зі зменшенням відстані між мішенню та підкладкою, що свідчить про покращення кристалічності плівок.

Як показано на рисунку 1.7, розмір кристалів плівок ZnO, легованих Al, збільшується з 14,6 нм до 18,7 нм при зменшенні відстані мішень-підкладка з 60 мм до 55 мм. Вважається, що цей результат тісно пов'язаний з кінетичною енергією розпиленних частинок/атомів при досягненні підкладки. Зменшення відстані між мішенню і підкладкою може зменшити ймовірність зіткнення розпиленних частинок. Як наслідок, менша відстань між мішенню та підкладкою дозволить частинкам/атомам досягати підкладки з більшою енергією, що призведе до підвищення температури підкладки. Це означає, що у атомів з'являється більше можливостей для переміщення по підкладці і формування більших кристалітів у плівках.

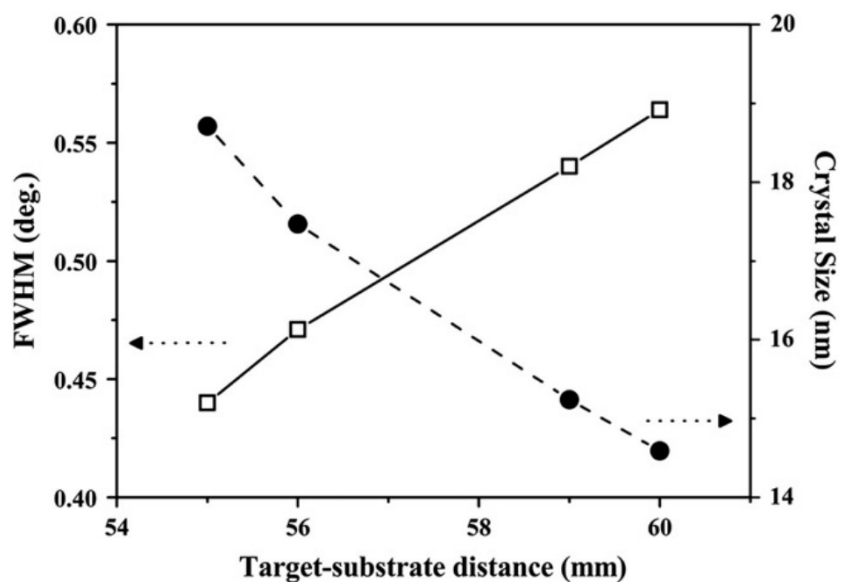


Рисунок 1.7 - Зміна FWHM від дифракційного піку (002) та оцінений розмір зерна для плівок, отриманих на різних відстанях мішень-підкладка [7]

1.2.2. Фотолюмінесценція плівок ZnO:Al

В даному дослідженні плівки ZnO та легованого Al ZnO осаджено на кварцові підкладки методом хімічного осадження з газової фази з ультразвуковим супроводом. Спектри фотолюмінесценції плівок показують, що легування Al призводить до пригнічення видимих смуг, пов'язаних з дефектами [12].

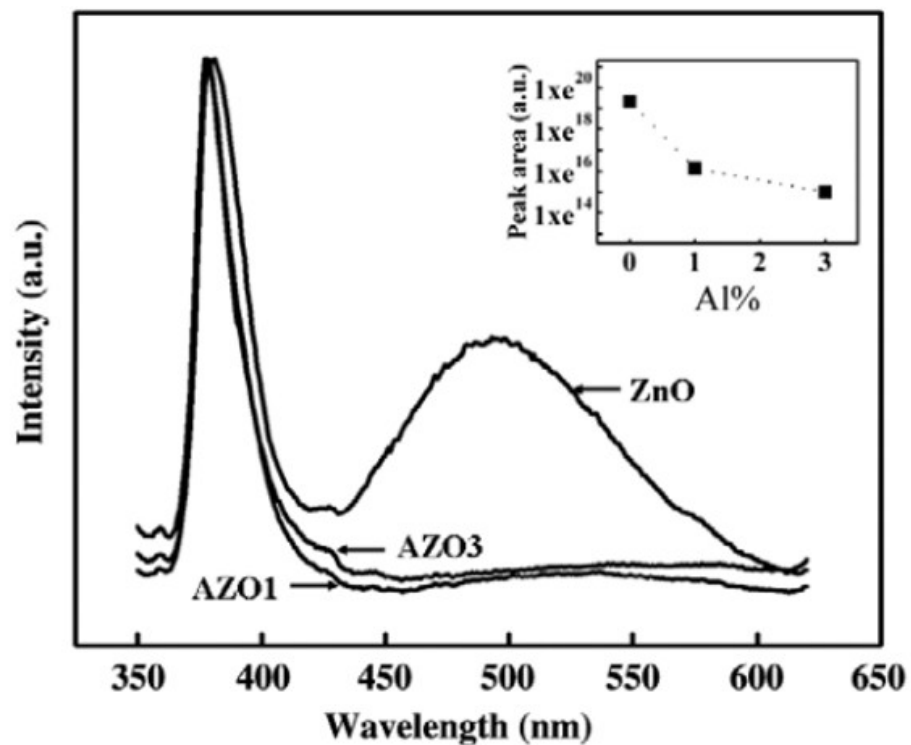


Рисунок 1.8 - Нормовані спектри фотолюмінесценції плівок ZnO, 1% легованого Al та ZnO 3% легованого Al. Показано зміну площі дефектного піку ФЛ з різним вмістом Al [12]

На рисунку 1.8 показано нормалізовані при кімнатній температурі спектри фотолюмінесценції плівок ZnO без домішок і з домішками Al. Всі плівки демонструють екситонні піки в ультрафіолетовій області та піки, пов'язані з дефектами, у видимій області. Піки ультрафіолетового

випромінювання для ZnO, AZO1 і AZO3 зосереджені при ~ 380 , 378 і 377 нм. Піки ФЛ в ультрафіолетовій області пояснюються випромінювальною рекомбінацією екситонів. Видима смуга для ZnO зосереджена при ~ 500 нм через внутрішні дефекти, такі як Zn_i , V_O , O_{Zn} та V_{Zn} . Нелегована плівка ZnO має інтенсивний ультрафіолетовий пік разом з широким піком фотолюмінесценції, пов'язаним з дефектами. Широкий пік, пов'язаний з дефектами ZnO, пригнічує легування Al у плівці ZnO. У плівках ZnO, легованих Al, дефекти все ще присутні, але вони не такі інтенсивні, як у плівках ZnO без домішок. На рисунку 1.8 показано зміну площі піку дефектної фотолюмінесценції при зміні домішки Al% в плівці ZnO. Площу піку фотолюмінесценції, пов'язаної з дефектами, можна вважати пропорційною до концентрації дефектів, присутніх у плівці. При 1% легуванні Al концентрація дефектів зменшується на 95%, а при 3% легуванні Al - на 98% порівняно з чистою плівкою ZnO. Щоб з'ясувати вплив вищих рівнів легування на внесок дефектів і концентрацію носіїв заряду, ми виміряли концентрацію носіїв заряду і спектр ФЛ для 5% легованої Al плівки ZnO. Ми виявили, що концентрація носіїв ($\sim 6,3 \cdot 10^{17}/\text{см}^3$) починає зменшуватися, а внесок дефектів зростає порівняно з 3%-ю плівкою ZnO, легованою Al, для 5%-ї плівки ZnO, легованої Al. Окрім пригнічення дефектів у плівках ZnO, легованих Al, спостерігається також червоне зміщення максимумів видимої смуги. Це може бути пов'язано зі зміною відносних внесків різних можливих дефектів у плівці ZnO, легованій Al. Це вказує на те, що легування Al в ZnO сильно впливає на дефектні рівноваги, що призводить до зміни концентрації різних типів дефектів у плівці ZnO. Широкий пік, пов'язаний з дефектами в нелегованому ZnO, в основному зумовлений кисневими вакансіями (V_O). Хоча може бути багато інших джерел (наприклад, Zn_i і O_i) для широкого піку, відомо, що V_O є домінуючим. Пік ФЛ, пов'язаний з дефектами V_O , зазвичай зосереджений на нижчій довжині хвилі (500-520 нм), тоді як пік ФЛ, пов'язаний з дефектами O_i , зосереджений на вищій довжині хвилі (~ 560 нм). Присутність Al в матриці ZnO сприяє дифузії кисню в

матриці ZnO, що призводить до пригнічення дефектів, пов'язаних з кисневими вакансіями (V_O), і створення кисневих міжвузлових дефектів (O_i). Таким чином, присутність Al в матриці ZnO зменшує внесок піку ФЛ, пов'язаного з V_O , і збільшує внесок піку ФЛ, пов'язаного з O_i , а загальні спектри ФЛ, як очікується, будуть демонструвати червоне зміщення в плівках ZnO, легованих Al, порівняно з плівками ZnO без домішок, що ми і спостерігали в даному дослідженні [12].

1.2.3. Раманівське розсіювання плівок ZnO:Al

Було проведено дослідження щодо впливу атмосфери відпалу після осадження (у вакуумі, в атмосфері 5% H_2 в N_2 або в атмосфері чистого N_2) та температури (400, 450 або 500 °C) на мікроструктурні, оптичні та електричні властивості тонких плівок ZnO:Al, розпилених методом ВЧ-розпилення [13]. Проведено детальний аналіз за допомогою рентгенівської дифракції, доповненої спектроскопією комбінаційного розсіювання. Електричні транспортні властивості вивчено за допомогою вимірювання ефекту Холла температурно-залежної концентрації носіїв заряду та провідності. У вакуумі та в атмосфері N_2/H_2 процес відпалу явно покращує електричні властивості плівок ZnO:Al. Відпал в атмосфері N_2/H_2 призводить до значного збільшення концентрації носіїв заряду, а також до збільшення їхньої рухливості. Збільшення концентрації носіїв може обмежувати зростання рухливості за рахунок іонізованої домішки та розсіювання фононів. Навпаки, відпал у чистому N_2 вводить акцепторні центри в об'ємі та на границях зерен тонких плівок, що погіршує електричні властивості через зерновий бар'єр, який обмежує транспорт.

Як підсумовано в таблиці 1.1, вертикальний розмір кристалітів трохи збільшується після етапу відпалу, незалежно від атмосфери відпалу. Що

стосується нерівномірної деформації вздовж орієнтації [002], еволюція значень незрозуміла. Стандартне середнє для цих значень є досить високим (4,10–4), що не дозволяє спостерігати чітку тенденцію. Відпалені тонкі плівки ZnO:Al не виявляють чіткого ефекту залежно від атмосфери відпалу [13].

Таблиця 1.1 - Мікроструктурні параметри, отримані з графіків Вільямсона–Холла для тонких плівок ZnO:Al, відпалених у різних атмосферах [10]

Температура відпалу	Атмосфера відпалу					
	Під вакуумом		В атмосфері N ₂ /H ₂		В атмосфері N ₂	
	Розмір кристаліту (нм)	ε	Розмір кристаліту (нм)	ε	Розмір кристаліту (нм)	ε
В початковому стані	69	0,006 2	69	0,006 2	69	0,006 2
400 °C	60	0,007 4	81	0,006 5	69	0,007 8
450 °C	76	0,006 4	84	0,007 8	71	0,007 4
500 °C	81	0,007 7	88	0,007 6	81	0,007

Спектроскопія раманівського розсіювання може надати якісну інформацію про кристалічний розлад плівок і може корелюватися з рентгенівською дифракцією. У спектрах комбінаційного розсіювання відпалених тонких плівок ZnO:Al, представлених на рисунку 1.9, переважають коливання A₁LO близько 578 см⁻¹. Ця асиметрична смуга виникає внаслідок двох вкладів, внеску низького хвильового числа та внеску високого хвильового числа. Дійсно, відносна площа неупорядкованих (внесок низьких хвильових чисел) і [002] кристалічних (внесок високих хвильових чисел) піків дозволяє порівняти ступінь кристалічної орієнтації, що відповідає різним спектрам, виявленим очевидним зсувом моди LO. З підвищенням температури відпалу пік A₁-LO, мабуть, зміщується в бік вищих хвильових чисел. Це

спостереження походить від збільшення внеску високого хвильового числа порівняно з внеском низького хвильового числа, що свідчить про збільшення орієнтації [002] і зменшення дефектів відпаленого ZnO:Al. Це підвищення кристалічності корелює з поліпшенням електричних і оптичних властивостей плівок.

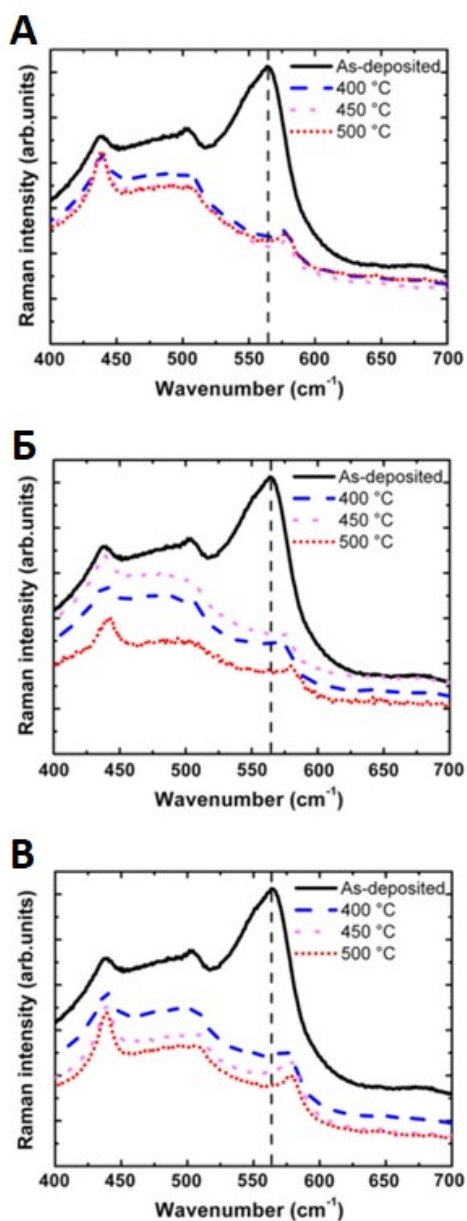


Рисунок 1.9 - Спектри Раманівського розсіювання світла тонких плівок ZnO:Al, осаджених і відпалених при 400 °C, 450 °C і 500 °C у вакуумі (А), в атмосфері N₂/H₂ (Б) і в атмосфері чистого N₂ (В) [10]

1.3. Огляд робіт по фотолюмінесценції та раманівському розсіюванню плівок ZnO:N,Al

Фотолюмінесценція і комбінаційне розсіювання є потужними методами, які дають цінну інформацію про електронні та структурні властивості матеріалів. У цьому огляді ми обговоримо деякі з останніх робіт з фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання ZnO, легованого азотом (ZnO:N) та алюмінієм (ZnO:Al). Ці матеріали є важливими напівпровідниками, які широко вивчаються для різних застосувань, таких як оптоелектроніка, фотовольтаїка та сенсорика.

1.3.1. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:N

Легування азотом є загальноновживаним методом модифікації властивостей ZnO. Автори дослідили вплив легування азотом на спектри фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання тонких плівок ZnO [14]. Вони виявили, що легування азотом призводить до зменшення інтенсивності піку фотолюмінесценції та збільшення інтенсивності піку комбінаційного розсіювання при близько 580 см^{-1} . Автори пояснюють ці зміни вбудовуванням атомів азоту в кристалічну решітку ZnO, що призвело до утворення дефектів, пов'язаних з азотом.

У спектрі ФЛ тонкої плівки ZnO:N спостерігається широкий пік з центром при 398 нм, який пояснюється ближньозонним випромінюванням ZnO. Ближньозонне випромінювання зумовлене рекомбінацією вільних екситонів, які утворюються при поглинанні світла з енергією, більшою за енергію забороненої зони ZnO. Автори виявили, що інтенсивність піку

ближньозонне випромінювання зменшується зі збільшенням концентрації легування азотом, що узгоджується з утворенням дефектів, пов'язаних з азотом, які діють як центри рекомбінації для вільних екситонів [14].

У спектрі комбінаційного розсіяння тонкої плівки ZnO:N спостерігається кілька піків, у тому числі мода E_2^{high} при 437 см^{-1} , яка є найінтенсивнішою модою в ZnO. Автори виявили, що інтенсивність моди E_2^{high} зменшується зі збільшенням концентрації легування азотом, що пов'язано зі зниженням якості кристалу ZnO через утворення дефектів, пов'язаних з азотом.

1.3.2. Дослідження фотолюмінесценції та Раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:Al

Вплив легування алюмінієм на структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок ZnO. Для вивчення властивостей тонких плівок ZnO автори використовували рентгенівську дифракцію (РФА), растрову електронну мікроскопію (РЕМ), фотолюмінесценцію та спектроскопію комбінаційного розсіювання (СКР). [15]

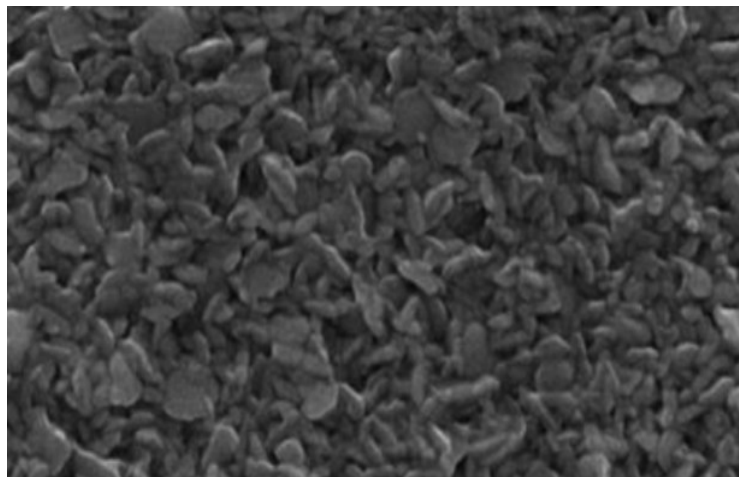


Рисунок 1.10 - Морфологія поверхні тонкої плівки ZnO:Al [15]

Результати РФА (XRD) показали, що тонкі плівки ZnO мають гексагональну в'юрцитову структуру з переважною (002) орієнтацією. Зображення СКР показали, що тонкі плівки ZnO мають гранульовану морфологію з рівномірним розподілом частинок. Автори виявили, що легування алюмінієм призвело до зменшення розміру кристалітів тонких плівок ZnO.

Спектри фотолюмінесценції тонких плівок ZnO:Al показали сильну смугу УФ-випромінювання і слабку смугу видимого випромінювання. Автори виявили, що легування алюмінієм призвело до збільшення інтенсивності видимої смуги випромінювання, що було пов'язано з утворенням дефектів, пов'язаних з алюмінієм, в решітці ZnO. Автори також спостерігали, що легування алюмінієм призводило до зсуву положення піку в УФ смугі випромінювання в бік меншої енергії, що пояснювалося ефектом розширення забороненої зони.

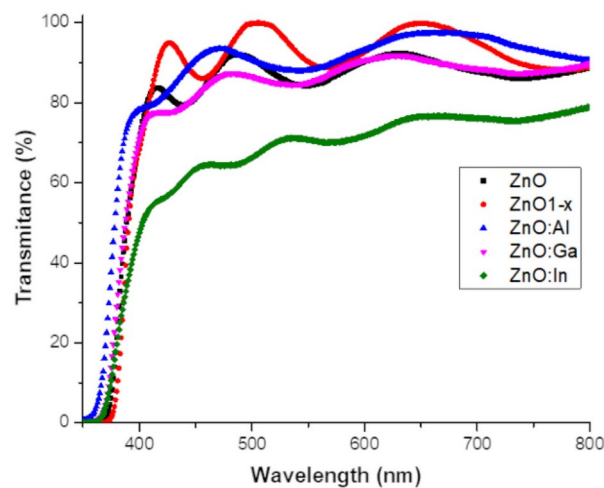


Рисунок 1.11 - Спектри пропускання легованої та нелегованої тонких плівок ZnO [15]

У спектрі раманівського розсіювання тонкої плівки ZnO:Al спостерігається кілька піків, у тому числі мода $E_2(\text{high})$ з енергією близько 437 cm^{-1} . Автори виявили, що легування алюмінієм призвело до збільшення

інтенсивності моди $E_2(\text{high})$, що було пов'язано з підвищенням кристалічної якості ZnO. Автори також спостерігали, що легування алюмінієм призводило до зсуву положення піку моди $E_2(\text{high})$ в бік більшої енергії, що пояснювалося зменшенням параметра кристалічної решітки ZnO.

В цілому, результати цього дослідження вказують на те, що легування алюмінієм може суттєво впливати на структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок ZnO. Зміни цих властивостей пов'язані з утворенням алюміній-пов'язаних дефектів у решітці ZnO, які можуть діяти як центри рекомбінації вільних екситонів або акцепторів/донорів у ZnO. Результати цього дослідження можуть бути корисними для розробки оптоелектронних пристроїв на основі ZnO, таких як сонячні елементи, світловипромінювальні діоди та фотоприймачі [15].

1.3.3. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:N,Al

Автори дослідили комбінований вплив легування азотом та алюмінієм на спектри фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання тонких плівок ZnO. Вони виявили, що спектр фотолюмінесценції тонкої плівки ZnO:N, Al має два піки, один при довжині хвилі 386 нм, а інший при довжині хвилі 474 нм. Автори приписують пік 386 нм випромінюванню ближньозонної емісії (NBE) ZnO, а пік 474 нм - випромінюванню глибокозонної емісії (DLE) ZnO. Вони виявили, що легування азотом призводить до зменшення інтенсивності піку NBE, тоді як легування алюмінієм призводить до збільшення інтенсивності піку DLE [16].

У спектрі комбінаційного розсіювання тонкої плівки ZnO:N, Al спостерігається кілька піків, зокрема мода E_2^{high} при близько 437 cm^{-1} . Автори виявили, що легування азотом призводить до зменшення інтенсивності моди

E_2^{high} , тоді як легування алюмінієм мало впливає на інтенсивність моди E_2^{high} . Автори пояснюють зміни в спектрі комбінаційного розсіювання утворенням дефектів, пов'язаних з азотом і алюмінієм, у решітці ZnO.

Було досліджено вплив легування азотом та алюмінієм на спектри фотолюмінесценції та раманівського розсіювання наночастинок ZnO [17]. Вони виявили, що легування азотом і алюмінієм призводить до синього зсуву піку фотолюмінесценції і збільшення інтенсивності піку комбінаційного розсіювання при близько 580 cm^{-1} . Автори пояснюють синій зсув піку фотолюмінесценції ефектом квантового обмеження, який виникає, коли розмір наночастинок менший за борівський радіус екситону.

У спектрі ФЛ наночастинок ZnO:N, Al спостерігається широкий пік з центром при 390 нм, який приписується випромінюванню НБЕ ZnO. Автори виявили, що легування азотом призвело до синього зсуву піку NBE, тоді як легування алюмінієм мало впливало на пік NBE. Автори також спостерігали пік на довжині хвилі близько 580 нм, який пов'язаний з емісією поверхневого стану (SSE) ZnO. Емісія SSE обумовлена рекомбінацією електронів і дірок, які захоплені на поверхні ZnO.

У спектрі комбінаційного розсіювання наночастинок ZnO:N,Al спостерігається кілька піків, зокрема мода E_2^{high} при близько 437 cm^{-1} . Автори виявили, що легування азотом і алюмінієм призвело до збільшення інтенсивності моди E_2^{high} , що пов'язано з підвищенням кристалічної якості ZnO за рахунок включення атомів азоту і алюмінію в решітку ZnO. [17]

1.3.4. Дослідження фотолюмінесценції та раманівського розсіювання тонких плівок ZnO:N за різних концентрацій кисню.

Автори дослідили вплив концентрації кисню на фотолюмінесценцію та властивості раманівського розсіювання тонких плівок ZnO, легованих азотом [18]. Автори отримували тонкі плівки ZnO:N методом імпульсного лазерного осадження за різних концентрацій кисню. Для вивчення оптичних і

коливальних властивостей тонких плівок ZnO:N вимірювали спектри фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання.

Спектри фотолюмінесценції показали сильну смугу УФ-випромінювання і слабку смугу видимого випромінювання. Автори виявили, що видима смуга випромінювання збільшується зі зменшенням концентрації кисню, що пов'язано зі збільшенням дефектів, пов'язаних з азотом, у решітці ZnO. Спектри комбінаційного розсіювання показали зсув положення піку моди E_2^{high} в бік меншої енергії при зменшенні концентрації кисню, що було пов'язано зі збільшенням параметра ґратки ZnO. [18]

Також було досліджено вплив концентрації кисню на структурні та електричні властивості тонких плівок ZnO, легованих азотом [19]. Автори отримували тонкі плівки ZnO:Al золь-гель методом за різних концентрацій кисню. Структурні, оптичні та електричні властивості вивчали за допомогою рентгеноструктурного аналізу, УФ-спектроскопії та електричних вимірювань.

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що тонкі плівки ZnO:Al мають гексагональну структуру в'юрциту з переважною орієнтацією (002). Автори виявили, що розмір кристалітів і параметри ґратки тонких плівок ZnO:Al зменшуються зі зменшенням концентрації кисню. УФ-спектри показали зсув краю поглинання в бік більшої енергії при зменшенні концентрації кисню, що пояснюється збільшенням енергії забороненої зони ZnO. Електричні вимірювання показали, що питомий опір тонких плівок ZnO:Al зменшується зі зменшенням концентрації кисню, що пояснюється збільшенням концентрації носіїв заряду. [19]

Автори досліджували вплив концентрації кисню на фотолюмінесценцію та властивості Раманівського розсіювання тонких плівок ZnO, легованих алюмінієм [20]. Автори отримували тонкі плівки ZnO:Al методом розпилювального піролізу в умовах з високим та низьким вмістом кисню. Для вивчення оптичних і коливальних властивостей тонких плівок ZnO:Al було виміряно спектри фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання.

Спектри фотолюмінесценції показали сильну смугу УФ-випромінювання і слабку смугу видимого випромінювання. Автори виявили, що видима смуга випромінювання збільшується в умовах нестачі кисню, що пов'язано зі збільшенням дефектів, пов'язаних з алюмінієм, у решітці ZnO. Спектри комбінаційного розсіювання показали зсув положення піку моди E_2^{high} в бік меншої енергії в бідних на кисень умовах, що було пов'язано зі збільшенням параметра ґратки ZnO.

Таким чином, ці дослідження демонструють, що концентрація кисню може мати значний вплив на фотолюмінесценцію та властивості комбінаційного розсіювання тонких плівок ZnO:N,Al та ZnO:Al:N. Зміни цих властивостей пов'язані зі зміною якості кристалів, утворенням дефектів, пов'язаних з азотом і алюмінієм, та зміною параметрів кристалічної ґратки ZnO за різних концентрацій кисню. Ці висновки можуть допомогти у виготовленні та оптимізації пристроїв на основі ZnO для різних застосувань, таких як оптоелектроніка, сенсори та сонячні батареї. [20]

Отже, фотолюмінесценція і раманівське розсіювання є потужними методами, які були використані для вивчення властивостей ZnO, легованого азотом і алюмінієм. Дослідження, розглянуті в цьому огляді, демонструють, що легування азотом і алюмінієм може призвести до значних змін в електронних і структурних властивостях ZnO. Ці зміни можна пояснити утворенням дефектів, пов'язаних з азотом і алюмінієм, в кристалічній решітці ZnO, які діють як центри рекомбінації для вільних екситонів або акцепторів/донорів в ZnO. Дослідження також підкреслюють важливість контролю концентрації легування та розміру наночастинок для того, щоб налаштувати властивості ZnO для конкретних застосувань. [17-20]

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Осадження плівок ZnO:Al,N методом магнетронного розпилювання

Плівки ZnO:Al,N були вирощені в Інституті прикладної фізики НАН України (м. Суми), дослідження ФЛ та КРС проведені в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ), за що автор роботи виносить щире подяку к.ф.-м.н. Олександру Федоровичу Коломису.

За використання методу пошарового росту [21] тонкі плівки ZnO:Al,N були сконденсовані на підкладки Si (100) методом високочастотного магнетронного розпилення металевої композитної мішені Zn-Al у середовищі, яке складалося з аргону та кисню, при тиску кисню та аргону, відповідно, близько 0,05 та 1 Па. Потужність магнетрону становила 200 Вт. Температура підкладки $T_{\text{п}}$ становила 270°C, а тиск азоту складав 0,6 Па.

2.2. Методи дослідження зразків

Елементний аналіз плівок ZnO провели на установці ZEISS EVO 50 XVP SEM з використанням енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії, за допомогою аналізатору INCA 450 (OXFORD Instruments).

Конфокальна мікроскопія - дуже корисна методика, що дозволяє вивчати структуру та електронні властивості твердих тіл без їх руйнування. Комбінаційне раманівське розсіювання (КРС) вимірювання зразків ZnO:Al,N проводились в геометрії квазізворотнього розсіювання при кімнатній температурі з використанням потрібного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 з вбудованою мікроскопією - мікроскопа

Olympus BX-41, оснащеного моторизованим пристроєм XYZ та ПЗС-детектором з Пельтьє-охолодженням. Спектри КРС збуджували Ar/Kr лазером (488 нм). Фотолюмінесценція осаджених плівок була збуджена за допомогою He-Cd лазера (325 нм).

2.3. Результати та обговорення

2.3.1. Елементний склад плівок ZnO:Al,N

Методом енерго-дисперсійного рентгенівського аналізу досліджено елементний розподіл в плівці ZnO:Al,N. Результати наведено в таблиці 2.1. Концентрація цинку (Zn) та кисню (O) була майже рівною, з невеликою перевагою в бік кисню - 47,08% та 47,27% відповідно. У осадженому зразку концентрація алюмінію складала 2,55 атомних відсотка (ат.%). Концентрація азоту в плівках ZnO:Al,N залежала від парціального тиску N₂ і становила 3,11 ат.%, коли тиск N₂ становив 0,6 Па. Подвійне легування дозволило збільшити розчинність азоту в ґратці оксиду до 3,11 ат.% [22] .

Таблиця 2.1 - Елементний склад плівок ZnO:Al,N при тиску азоту 0,6 Па.

Zn, ат.%	O, ат.%	Al, ат.%	N, ат.%
47,08	47,27	2,55	3,11

2.3.2. Фотолюмінесценція плівок ZnO:Al,N

Ми виміряли ФЛ при кімнатній температурі та провели апроксимацію спектру ФЛ функцією Гауса для вивчення процесів рекомбінації у вирощених плівках ZnO:Al,N. Отримані піки позначені на рис. 2.1. як PN. Незважаючи на

слабкі спектри ФЛ високолегованих плівок ZnO:Al,N , ми змогли розрізнити екситонне випромінювання (NBE) з піком при 378 нм (3,28 еВ) і кілька смуг, P1–P6, які відповідають різним центрам, що пов'язані з дефектами (Рис. 2.1). Включення азоту в ґратку ZnO викликає появу як Zn_i , так і O_i дефектів [22].

Походження фотолюмінесценції (ФЛ) у ZnO , пов'язаної з дефектами, було широко вивчено, але різні гіпотези все ще досліджуються. Коли алюміній (Al) включено в ZnO , іони Al^{3+} можуть замінити іони Zn^{2+} у гексагональній решітці ZnO через менший радіус Al^{3+} (0,053 нм) порівняно з іонами Zn^{2+} (0,074 нм). Наявність заміщення Al^{3+} може призвести до збільшення міжвузлевих дефектів Zn_i [23].

У результаті концентрація Zn_i у плівках ZnO , легованих Al, може значно зрости, що призведе до посилення інтенсивності піків випромінювання. У власному ZnO V_{Zn} і O_i служать основними акцепторними дефектами, тоді як Zn_i і V_{O} діють як основні донорні дефекти [24].

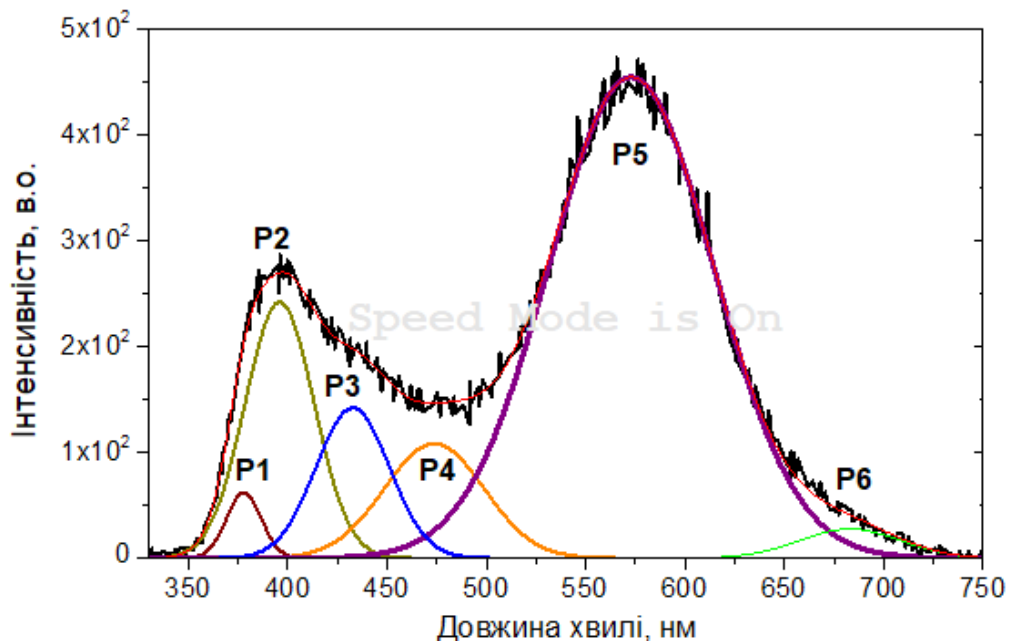


Рисунок 2.1 – ФЛ плівки ZnO:Al,N досліджена при температурі рідкого азоту та результату розкладу функцією Гауса на піки PN

Параметри піків (позначені на рисунку як PN) як результат багатопікової апроксимації функцією Гаусса спектра ФЛ плівки ZnO:Al,N представлені в Таблиці 2.2. На рисунку 2.1 показано спектр ФЛ для плівки ZnO:Al,N, з нього видно що випромінювання у видимій ділянці можна розкласти на шість пік, позначені як P1 ($\sim 3,28$ eV), P2 ($\sim 3,13$ eV), P3 ($\sim 2,87$ eV), P4 ($\sim 2,63$ eV), P5 ($\sim 2,16$ eV) і P6 ($\sim 1,81$ eV).

Пік P1 при 3,28 eV можна пояснити рекомбінацією вільних екситонів, пік P5 при емісії 2,16 eV відноситься до жовтого випромінювання [25], тоді як піки при 3,13 eV (P2) і 2,63 eV (P4) пов'язані з присутніми дефектами, такі як вакансії або дефекти кисню, які можуть впливати на енергетичний спектр [26].

Емісія при 3,05 eV була зареєстрована в нелегованих N [27] плівках ZnO, в даній роботі більша через наявність домішки алюмінію (Al). Автори пов'язали цю емісію з переходом між зоною провідності та вакансією цинку (V_{Zn}) [28]. У цьому розрахунку енергетичний рівень V_{Zn} передбачено на $\sim 0,3$ eV вище валентної зони. Однак аргумент виникає з інших результатів розрахунків, наприклад, у роботі передбачили рівень $-1/2 V_{Zn}$ на 0,8 eV вище максимуму валентної зони (VBM), і вони приписують широку зелену люмінесценцію, що зазвичай спостерігається в n-типу ZnO, V_{Zn} [29]. Хоча розрахунки також дали перехід $-1/0 V_{Zn}$ на $\sim 0,3$ eV вище VBM, велика енергія утворення V_{Zn} ($\sim 5,5$ eV) в p-типу ZnO (рівень Фермі близький до VBM) в умовах, багатих на цинк, як у цій роботі (атомне співвідношення Zn/O у плівці ZnO:Al:N становить $\sim 1,12$ eV), робить малоймовірним віднесення випромінювання 3,05 eV до V_{Zn} .

Пік P3 з емісією 2,87 eV явно відрізняється від зазвичай спостережуваної зеленої смуги ($\sim 2,5$ eV) в ZnO. Смуга досить широка, що вказує на те, що випромінювання пов'язане з глибоко локалізованим дефектом. Tsukazaki та ін. [30] також повідомили про дуже широку емісію з центром при 2,8 eV у p-типу. Тому можемо припустити, що широке випромінювання зумовлене рекомбінацією донорно-акцепторної пари (ДАП). Однак ідентифікація

глибинного рівня, відповідального за випромінювання, відкладається через недостатню вивченість дефектів, домішок і комплексів у системі ZnO:Al,N [20].

Пік P5 при емісії в 2,16 eV відносимо до жовтого випромінювання. Враховуючи, що дефекти V_O і V_{Zn} мають найнижчу енергію утворення відповідно до роботи [34], а V_{Zn} і O_i є домінуючими дефектами в плівках ZnO, ми можемо пов'язати пік P5 з дефектами O_i [26].

В нашому випадку пік P6 (~1,81 eV) повністю сходиться з аналізом Knutsen та ін. Згідно їх тверджень, у зразках, що були опромінені електронами, спостерігалось характерне червоне випромінювання при приблизно 680 нм (~1,82 eV). Це випромінювання було пов'язане з оптичним переходом, що включає глибокі акцептори, пов'язані з вакансіями цинку (V_{Zn}), а також дрібними донорами (включаючи Zn_i). Ці висновки були зроблені на основі аналізу фотолюмінесцентних спектрів та спектроскопії анігіляції позитронів (PAS). [25].

Таблиця 2.2 – Результати апроксимації функцією Гауса ФЛ плівки ZnO:Al,N

Індекс піку	Максимальна висота, в.о.	Положення піку, нм	Положення піку, eV	FWHM, нм	Тип дефекту
P1	61,9	378	3,28	20,6	NBE
P2	241,5	396	3,13	40,9	Zn_i , V_{Zn}
P3	141,7	432	2,87	43,6	Структурні дефекти
P4	107,9	473	2,63	59,3	V_O
P5	453,9	572	2,16	97,7	O_i
P6	27,4	683	1,81	60,0	V_{Zn}

2.3.3. Раманівське розсіювання (КРС) плівок ZnO:Al,N

На рисунку 2.2 показано комбінаційне раманівське розсіювання плівок ZnO:Al,N. З рисунку 2.2. видно, що у вирощених тонких плівках ZnO:Al,N спостерігається мода E_2^{low} при 98 cm^{-1} , яка зумовлена коливаннями в підгратці цинку, в той же час мода E_2^{high} в околі 437 cm^{-1} є розмитою, що свідчить про значене розупорядкування в підгратці кисню. Відносно сильні ТО-фононі моди оксиду цинку співпадають з КРС Si [32].

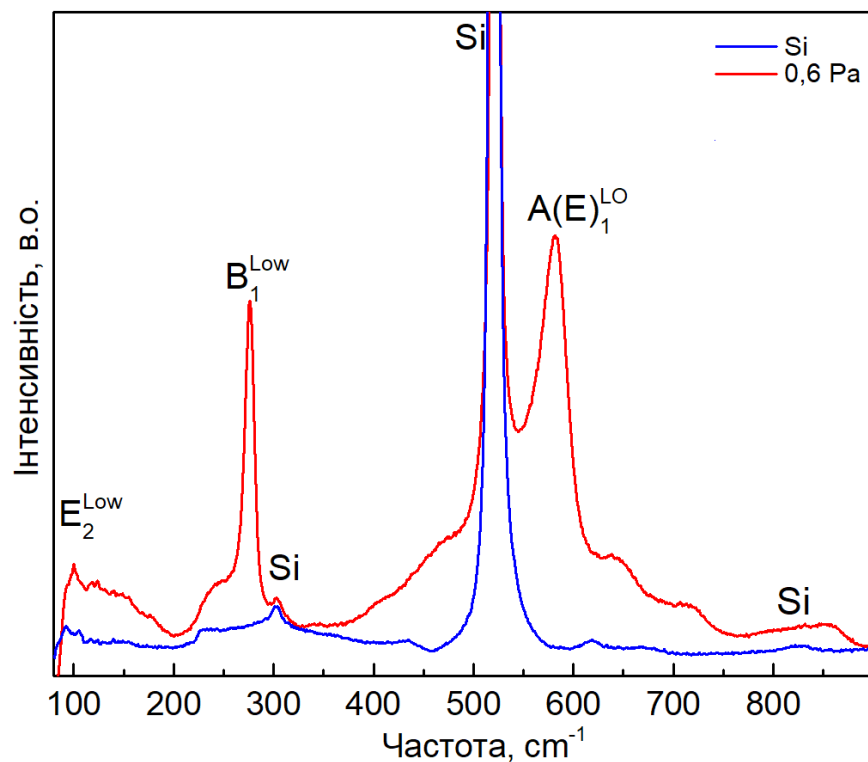


Рисунок 2.2 – КРС плівки ZnO:Al,N. Для аналізу представлено спектр КРС кремнієвої підкладки, позначено як “Si”.

Спостерігаються тиха мода B_1^{Low} при 275 cm^{-1} , зумовлені активованим розупорядкуванням комбінаційного розсіяння. Це свідчить про наявність структурного безладу у вирощених високолегованих тонких плівках [31]. Можна зазначити, що для покращення якості вирощених тонких плівок можна

підвищити температуру підкладки. Було повідомлено, що на основі власних фононних векторів, мода B_1^{Low} приписується суто цинкоподібним коливанням [33]. Невпорядкована фаза збільшується в спільно імплантованому зразку, що призводить до підсилення моди B_1^{low} . Іншими словами, наявність розупорядкування в плівці активує тиху моду B_1^{low} , яка викликана значним рівнем легування оксиду азотом та алюмінієм [22].

Раманівська мода при 586 cm^{-1} , зображена на рисунку, відповідає моді $A(E)_1^{\text{LO}}$ монокристала ZnO. Ця мода може бути інтерпретована як квазімода LO (Longitudinal Optical) зі змішаною симетрією. Квазімоди LO характеризуються коливанням атомів ґратки ZnO, вздовж напрямку поширення світла. Мода $A(E)_1^{\text{LO}}$ пов'язана з внутрішніми дефектами, такими як вакансії кисню або міжвузловий цинк в ZnO [22].

ВИСНОВКИ

В рамках даної наукової роботи проведено літературний огляд властивостей та методів осадження плівок ZnO, легованих азотом, алюмінієм та спільнолегованих азотом та алюмінієм з метою встановлення кореляції між структурою та оптичними властивостями плівок в залежності від умов осадження та вмісту домішок. Показана актуальність та важливість проведення досліджень впливу параметрів осадження на отримання матеріалів з заданими властивостями.

У експериментальній частині приведено особливості осадження легованих алюмінієм та азотом плівок ZnO. Представлено методи дослідження оптичних властивостей одержаних плівок.

Під час виконання роботи було досліджено вплив легуючих домішок азоту та алюмінію на оптичні властивості тонких плівок оксиду цинку, вирощених на кремнієвих підкладках методом магнетронного розпилення.

Вимірювання комбінаційного розсіювання надали цінну інформацію про режими коливань і кристалічну якість плівок. Встановлено, що підгратка кисню є сильно розупорядкованою, про що свідчить відсутність моди E_2^{High} на спектрі раманівського розсіювання. Тиха мода B_1^{Low} при 275 см^{-1} свідчить про наявність безладу у плівках, викликаним подвійним легуванням з високими концентраціями домішок азоту та алюмінію. Мода при 586 см^{-1} відповідає квазімоді LO зі змішаною симетрією, та пов'язана з дефектами в ґратці оксиду.

У спектрі ФЛ спостерігали крайову емісію при 378 нм та інтенсивну дефектну ФЛ в широкому діапазоні довжин хвиль видимого випромінювання. Шляхом порівняння з літературними результатами отриманих положень піків ФЛ була запропонована їх природа. Наші попередні висновки показали, що відповідна концентрація домішок Al та N у плівках ZnO створює велику концентрацію точкових дефектів різного виду, що спостерігається в спектрах фотолюмінесценції. Отримані результати не тільки покращують наше розуміння пов'язаних з дефектами випромінювань у плівках ZnO, легованих

Al та N, але також мають потенційні наслідки для розробки вдосконалених фотоелектричних пристроїв на основі ZnO. Запропоновано, що властивості тонких плівок ZnO можна поліпшити шляхом підвищення температури підкладки при їх осадженні або зміною концентрації азоту.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ievtushenko A. The effect of Ag doping on the structure, optical, and electronic properties of ZnO nanostructures deposited by atmospheric pressure MOCVD on Ag/Si substrates / A. Ievtushenko, V. Dzhagan, O. Khyzhun, O. Baibara, O. Bykov, M. Zahornyi, V. Yukhymchuk, M. Valakh, D. R. T. Zahn, K. Naumenko, P. Zaremba and S. Zagorodnya // *Semiconductor Science and Technology*. – 2023. – Vol. 38. – P. 075008.
2. Verma R. ZnO nanomaterials: Green synthesis, toxicity evaluation and new insights in biomedical applications / R. Verma, S. Pathak, A. K. Srivastava, S. Prasher, S. Tomljenovic-Hanic // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2021. - Vol. 876. - P. 160175.
3. Chen H. Band structures and optical properties of Ag and Al co-doped ZnO by experimental and theoretic calculation. / H. Chen, Y. Qu, L. Sun, J. Peng, J. Ding // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. - 2019. - P. 113602.
4. Wang Z. Preparation and properties of nitrogen doped p-type zinc oxide films by reactive magnetron sputtering / Z. Wang, Y. Yue, Y. Cao // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 101. - P. 313–316.
5. Zhu X. Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin films / X. Zhu, H. Z. Wu, D. J. Qiu, Z. Yuan, G. Jin, J. Kong, W. Shen // *Optics Communications*. – 2010. – Vol. 283(13). - P. 2695–2699.
6. Chen L. Variations of microstructure, conductivity and transparency of Al-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering with target–substrate distances / L. Chen, X. Bi // *Vacuum*. - 2008. - Vol. 82(11). - P. 1216–1219.
7. Houngh B. Fabrication and properties evaluation of aluminum and ruthenium co-doped zinc oxide thin films / B. Houngh, C. S. Hsi, B. Y. Hou, S. L. Fu // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2008. - Vol. 456(1-2). - P. 64–71.

8. Igasaki Y. Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO:Al films deposited on glass substrates / Y. Igasaki, H. Kanma // *Applied Surface Science*. - 2001. - Vol. 169-170. - P. 508–511.
9. Lin S. S. Effects of substrate temperature on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous r.f. and d.c. magnetron sputtering / S. S. Lin, J. L. Huang, P. Šajgalik // *Surface and Coatings Technology* - 2005. - Vol. 190(1). - P. 39–47.
10. Horwat D. On the deactivation of the dopant and electronic structure in reactively sputtered transparent Al-doped ZnO thin films / D. Horwat, M. Jullien, F. Capon, J. F. Pierson, J. Andersson, J. L. Endrino // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2010. - Vol. 43(13) - P. 132003.
11. Sharma B. K. Photoluminescence lifetime of Al-doped ZnO films in visible region / B. K. Sharma, N. Khare, D. Haranath // *Solid State Communications* - 2010. - Vol. 150(47-48). - P. 2341–2345.
12. Charpentier C. Microstructural, optical and electrical properties of annealed ZnO:Al thin films / C. Charpentier, P. Prod'homme, P. Roca i Cabarrocas // *Thin Solid Films*. - 2013. - Vol. 531. - P. 424–429.
13. Gupta V. Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide (ZnO) / V. Gupta, K. Sreenivas // *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. - 2006. - Chapter 4 - P. 85–174.
14. Rakhshani R. The effect of Al doping on the structural, electrical, and optical properties of ZnO thin films / R. Rakhshani, M. Ahmadi, M. R. Gholami // *Physica B* - 2011. - Vol. 406. - P. 3037-3041.
15. Garces N. Y. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals / N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell // *Applied Physics Letters* - 2002. - Vol. 81(4). - P. 622–624.
16. Zhang C. Structural and electrical properties of nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films / C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, X. Gao // *Solid State Communications* - 2004. - Vol. 132(2). - P. 75–78.

17. Singh S. Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano / S. Singh, P. Thiagarajan, K. Mohan Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, M. S. Ramachandra Rao // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2007. - Vol. 40(20). - P. 6312–6327.
18. Urper O. Influence of structural changes on electrical properties of Al:ZnO films / O. Urper, N. Baydogan // *Materials Letters*. - 2020. - Vol. 258 - P. 126641.
19. Thandavan T. M. K. Enhanced Photoluminescence and Raman Properties of Al-Doped ZnO Nanostructures Prepared Using Thermal Chemical Vapor Deposition of Methanol Assisted with Heated Brass / T. M. K. Thandavan, S. M. A. Gani, C. San Wong, R. Md. Nor // *PLOS ONE*. - 2015. - Vol. 10(3) - P. e012689.
20. Ievtushenko A.I. High quality ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering using layer by layer growth method / A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khramovskyy, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, M.M. Lunika, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, O.M. Kutsay // *Thin Solid Films*. - 2010. - Vol. 518. - P. 4529–4532.
21. Karpyna V. Raman and Photoluminescence Study of Al,N-Codoped ZnO Films Deposited at Oxygen-Rich Conditions by Magnetron Sputtering / V. Karpyna, A. Ievtushenko, O. Kolomys, O. Lytvyn, V. Strelchuk, V. Tkach, S. Starik, V. Baturin, O. Karpenko // *Physica Status Solidi*. - 2020. - P. 1900788.
22. Ding J. J. Influence of Al-doping on the structure and optical properties of ZnO films / J. J. Ding, S. Y. Ma, H. X. Chen, X. F. Shi, T. T. Zhou, L. M. Mao // *Physica B: Condensed Matter*. - 2009. - Vol. 404(16). - P. 2439–2443.
23. Zhang S. B. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO / S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger // *Physical Review B*. - 2001. - Vol. 63(7) - P. 075205.

24. Knutsen K. E. Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation / K. E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G. C. Farlow, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov // *Physical Review B*. - 2012. - Vol. 86(12) - P. 121203.
25. He H. Defect-related vibrational and photoluminescence spectroscopy of a codoped ZnO:Al:N film / H. He, F. Zhuge, Z. Ye, L. Zhu, B. Zhao, J. Huang // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2006. - Vol. 39(11). - P. 2339–2342.
26. Du G. Preparation of intrinsic and N-doped p-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy / G. Du, Y. Ma, Y. Zhang, T. Yang // *Applied Physics Letters*. - 2005. - Vol. 87(21). - P. 213103.
27. Xu P. S. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects / P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. - 2003. - Vol. 199. - P. 286–290.
28. Kohan A. F. First-principles study of native point defects in ZnO / A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle // *Physical Review B*. - 2000. - Vol. 61(22). - P. 15019–15027.
29. Tsukazaki A. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO / A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki // *Nature Materials*. - 2004. - Vol. 4(1). - P. 42–46.
30. Reshchikov M. A. Photoluminescence band near 2.9 eV in undoped GaN epitaxial layers / M. A. Reshchikov, F. Shahedipour, R. Y. Korotkov, B.W. Wessels, M. P. Ulmer // *Journal of Applied Physics*. - 2000. - Vol. 87(7) - P. 3351–3354.
31. Li W. Thermal evolution of point defects in indium doped ZnO transparent conducting films / W. Li, H. Yin, H. Mo, L. Lai, S. Fu, L. Li, L. Ye, Y. Xiong, H. Li // *Thin Solid Films*. - 2020. - Vol. 713 - P. 138350.

32. Kennedy J. Raman scattering investigation of hydrogen and nitrogen ion implanted ZnO thin films / J. Kennedy, B. Sundrakannan, R. S. Katiyar, A. Li Z. Markwitz, W. Gao // Current Applied Physics. - 2008. - Vol. 8(3-4) - P. 291–294.
33. Serrano J. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach / J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio // Physical Review B. - 2004. - Vol. 69(9) - P. 094306.
34. Oba. F. Point defects in ZnO: an approach from first principles / F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka // Science and Technology of Advanced Materials. - 2011. - Vol. 12(3). - P. 034302.