

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

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

В.о.завідувача кафедри
Дмитро ТАТАРЧУК
(підпис) (ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності

153 Мікро-та наносистемна техніка
(код і назва)

на тему: Властивості плівок ZnO:Al,N, вирощених в умовах бідних на кисень

Виконав: студент 2 курсу, групи ДП-11мп
(шифр групи)

Солощук Богдан Павлович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник д.т.н, проф Якименко Ю.І.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.ф.-м.н., с.н.с.

Георгій СВЄЧНІКОВ

(підпис)

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Діденко Ю.В.

(підпис)

Рецензент

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань. Студент

Київ – 2022 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет

Факультет електроніки

(повна назва)

Кафедра

Кафедра мікроелектроніки

(повна назва)

Рівень вищої освіти - другий (магістерський)

Спеціальність (спеціалізація) 153 Мікро-та наносистемна техніка

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

Дмитро ТАТАРЧУК

(підпис)

(ім'я, ПРИЗВИЩЕ)

“__” _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Солощук Богдан Павлович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: Властивості плівок ZnO:Al,N, вирощених в умовах бідних на кисень,

науковий керівник д.т.н, проф Юрій Іванович Якименко,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. №__

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження плівки оксиду цинку леговані алюмінієм та азотом.

4. Предмет дослідження Основні характеристики плівок ZnO легованих Al та N вирощених магнетронним методом в умовах бідних на кисень .

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

1. Пошук літературних джерел. 2. Огляд літератури. 3. Аналіз існуючих методів вирощування плівок. 4. Опис вибраного методу осадження та методів досліджень. 5. Експериментальна частина. 6. Оформлення звіту, формулювання висновків, перевірка, захист.

6. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання
1,2,3,4	доц. каф. МЕ, к.ф-м.н., с.д. Євтушенко А.І		

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Підпис керівника
1	Пошук літературних джерел	01.09.2022 - 11.09.2022	
2	Огляд літератури	05.09.2022 - 12.09.2022	
3	Аналіз існуючих методів вирощування плівок	13.09.2022 - 25.09.2022	
4	Опис вибраного методу осадження та дослідження параметрів осадження	27.09.2022 - 02.10.2022	
5	Експериментальна частина	04.10.2022 - 16.10.2022	
6	Оформлення звіту, перевірка, захист	18.10.2022 - 26.10.2022	

*Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту (роботи)

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація присвячена темі дослідження основних характеристик тонких плівок ZnO:Al,N , вирощених в умовах бідних на кисень.

Метою роботи є аналіз властивостей тонких плівок оксиду цинку, легованого алюмінієм та азотом, осаджених магнетронним методом в умовах бідних на кисень. Представлено огляд робіт, присвячених спільному легуванню донорними та акцепторними домішками плівок ZnO . Описано типи співлегування та основні методи осадження тонких плівок, із зазначеними перевагами та недоліками. Проведено аналіз властивостей плівок ZnO:Al,N вирощених при різному тиску азоту в камері осадження та в умовах бідних на кисень. Було проаналізовано результати оптичних, структурних досліджень, а також обговорено результати дослідів.

Загальний обсяг роботи складає 62 сторінок, кількість ілюстрацій - 15, таблиць - 21, джерел за переліком посилань - 60.

Ключові слова: оксид цинку, ZnO:Al,N , осадження тонких плівок, високочастотне магнетронне напилення, співлегування.

ABSTRACT

The master's dissertation is devoted to the topic of research of the main characteristics of ZnO:Al,N films grown under oxygen-poor conditions.

The aim of the work is the analysis of thin films properties of zinc oxide doped with aluminum and nitrogen, deposited by the magnetron method under oxygen-poor conditions. The review of works devoted to co-doping of ZnO films with donor and acceptor impurities is presented. The main methods of thin film deposition and types of co-doping are described, with their advantages and disadvantages. The properties of ZnO:Al,N films that were grown at different nitrogen pressure in the deposition chamber and oxygen-poor conditions were analyzed. The results of optical and structural studies were analyzed and the results of experiments were discussed.

The total volume of the work is 62 pages, the number of illustrations is 15, the tables are 21, and the references is 60.

Keywords: zinc oxide ZnO:Al,N, thin film deposition, magnetron sputtering, high-frequency magnetron sputtering, co-doping.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	7
ВСТУП.....	8
1. СПІЛЬНЕ ЛЕГУВАННЯ ZnO	10
1.1. Акцепторно-водневе спільне легування	13
1.2. Подвійне-акцепторне спільне легування	16
1.3. Акцепторно-ізовалентне спільне легування.....	18
1.4. Акцепторно-донорне спільне легування	20
Висновки до розділу	23
2. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ ОКСИДУ ЦИНКУ..	24
2.1. Метод хімічного осадження з парової фази (CVD)	24
2.2. Золь гель метод	26
2.3. Метод магнетронного напилення	28
Висновки до розділу	31
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	32
3.1. Технологія синтезу зразків.....	32
3.2. Методи дослідження зразків	33
3.3. Результати та обговорення.....	34
4. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ	41
4.1. Опис ідеї стартап-проекту.....	41
4.2. Аналіз ринкових стратегій проекту	44
4.3. Розроблення ринкової стратегії проекту	50
4.4. Розроблення маркетингової програми.....	52
ВИСНОВКИ	54
ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА	55

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

CVD - хімічне осадження з парової фази

VBM - максимум валентної зони

PLD - імпульсне лазерне напилення

MOVPE - металоорганічна парофазна епітаксія

MBE - молекулярно-променева епітаксія

ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) дуже перспективний матеріал з широкою забороненою зоною ($\sim 3,3$ еВ при кімнатній температурі), що має екологічні та економічні переваги порівняно з комерційним GaN, який зазвичай використовується в напівпровідниковій промисловості [1].

Наразі плівки ZnO все ще широко досліджуються у зв'язку з перспективою застосування у сонячних елементах, газо- та біосенсорах, польових емітерах, прозорих провідних електродах, УФ-фотодетекторах і світловипромінювальних діодах тощо [2].

Легування ZnO є корисним інструментом для впливу на його структуру, оптичні та електронні властивостей. Важливо, що чітке розуміння впливу легування на плівки ZnO є обов'язковою умовою для успішної реалізації високопродуктивних пристроїв.

Для створення приладів на базі ZnO необхідно одержання матеріалу як n- так і p-типу. Технологія отримання високопровідних плівок ZnO n-типу заснована на використанні для легування елементів III групи, таких як Al, Ga, і дає результати, що добре відтворюються. В останні роки інтерес до ZnO зріс через повідомлення про успішне отримання ZnO p-типу за рахунок легування акцепторами V групи (N, As, P), у тому числі спів легування [3].

Однак отримання матеріалу p-типу в даний час є складною проблемою технологічного характеру. Це пов'язано з ефектом самокомпенсації, спричиненого власними дефектами n-типу (кисневі вакансії (V_O), міжвузловим цинком (Zn_i) та антиструктурним дефектом цинку (O_{Zn}), а також включенням водню в якості неконтрольованого донора [4], а також через низьку розчинність легуючих елементів у ґратці ZnO [5].

Спільне легування (співлегування, англ. *co-doping*) ZnO акцепторними (N, P або As) і донорними (Al, Ga або In) домішками дає змогу підвищити розчинність акцепторних домішок і знизити їхню енергію іонізації [6].

Тому спільне легування перспективне для реалізації стабільної провідності р-типу в ZnO. Вважається, що р-тип провідності в ZnO може бути досягнутий за рахунок легування домішками азоту [7]. Проте, навіть не будучи електроактивними легуючими домішками, домішка азоту може бути дуже корисною для поліпшення фотоелектричних властивостей (фотопровідності та швидкості фотовідгуку) для різних типів УФ-фотодетекторів на основі ZnO [8].

Таким чином, спільне легування ZnO азотом та алюмінієм є перспективним для створення високоефективних фотодетекторів на основі плівок ZnO завдяки підвищеній розчинності азоту в ґратці оксиду і збільшенню концентрації носіїв у плівках ZnO за рахунок донорної домішки Al. Більше того, таке спільне легування також може привести до поліпшення структури плівок ZnO.

Важливо відмітити, що на властивості легованих плівок оксиду цинку впливають технологічні умови росту, а особливо так звані режими збіднення чи збагачення киснем чи цинком плівок ZnO (англ. *Zn(O) - rich or poor conditions*) в процесі їх конденсації на підкладку [9]. У цій роботі буде досліджено структуру та оптичні властивості плівок ZnO:Al,N вирощених в умовах бідних на кисень. Напилення відбувалося методом магнетронного нанесення тонких плівок. Отримані результати будуть проаналізовані та обговорені.

1. СПІЛЬНЕ ЛЕГУВАННЯ ZnO

ZnO є одним із найбільш важливих функціональних матеріалів із широкою прямою забороненою зоною, великою енергією зв'язку екситону та можливістю вирощування різноманітних наноструктур, що робить його дуже перспективним для різноманітних оптоелектронних використань, особливо у світловипромінювальних діодах, п'єзо- та наноелектроніці. Однак ZnO страждає від проблеми наявності власних дефектів донорного типу провідності, а легування р-типу нестабільне, що є основною перешкодою для його застосування в оптоелектроніці [10].

Було запропоновано спільне легування, яке визначається як одночасне легування акцепторними та іншими домішками для вирішення проблеми отримання р-типу за рахунок підвищення розчинності та зниження енергії іонізації акцепторних домішок. За останні два десятиліття широкі дослідження спільного легування показали позитивний вплив на поліпшення провідності р-типу ZnO [11].

Легування домішками є важливим та ефективним способом модуляції електричних властивостей напівпровідників. Залежно від кількості зовнішніх електронів, леговані домішки можуть діяти або як донори, або як акцептори, замінюючи атоми-господарі, забезпечуючи вільні електрони в зоні провідності або вільні дірки у валентній зоні. Таким чином, легування може привести до електронної або діркової провідності, яке відоме як легування n-типу або р-типу, відповідно [10].

На жаль, легування р-типом оксиду цинку є досить складним і вважається вузьким місцем для світловипромінюючого застосування матеріалів на основі ZnO. Низька ймовірність успіху легування р-типу зазвичай розглядається як комбінований результат низької розчинності акцепторів, глибоких рівнів акцептора та сильної самокомпенсації ZnO [12].

Акцепторний рівень визначається як різниця енергій між енергетичним рівнем домішки та максимумом валентної зони (анг. VBM), який є енергією іонізації дірок, пов'язаних з акцепторними домішками. Глибокий акцепторний рівень означає високу енергію іонізації, отже, низьку можливість іонізації дірок, що призводить до низької концентрації дірок. З іншого боку, леговані акцепторні домішки можуть утворювати донороподібні центри компенсації акцепторів заміщення, роблячи їх електрично неактивними. Для вирішення цих проблем було запропоновано кілька стратегій та проведено безліч робіт з моменту першого повідомлення про р-тип провідності в ZnO у 1997 р [13].

Різні елементи, у тому числі групи V (N, P, As, Sb), групи I (Li, Na, K) і елементи В-підгрупи I групи (Ag, Cu) були протестовані як потенційна акцепторна легуюча домішка, і при використанні майже всіх цих легуючих домішок повідомлялося про провідність р-типу. У ґратці ZnO домішки V групи замінюють позиції кисню, а домішки I групи замінюють позиції цинку. Обидва вони здатні прийняти електрон (або надати дірку), таким чином поводячи себе як акцептори. Успіх був спочатку досягнутий у тонких плівках ZnO, а потім поширений на нанодріт ZnO. Однак пізніші дослідження показують, що моноакцепторне легування страждає від глибокого акцепторного рівня та серйозної самокомпенсації за рахунок утворення донороподібних центрів, і в багатьох випадках механізм р-типу провідності при моноакцепторному легуванні насправді є утворенням різних комплексів між легуючими домішками і внутрішніми дефектами/ залишковими домішками, що призводить до нестабільності діркової провідності [12].

Альтернативою є спільне легування, а саме одночасне легування двома або більшої кількості видів атомів, вважається ефективним методом поліпшення провідності р-типу ZnO. Ранню історію спільного легування можна простежити від початку 1950-х років [14]. Концепція спільного легування в ZnO вперше була запропонована в 1999 р. [15], і на той час вона стосувалася лише спільного

легування елементами групи III та азотом N. Згодом було запропоновано та експериментально продемонстровано декілька стратегій спільного легування з використанням різних комбінацій легуючих домішок. Ці комбінації домішок включають спільне легування акцептор-донор, подвійне акцепторне спільне легування, спільне легування акцептор-водень і т. д. Основними перевагами спільного легування були визнані:

- 1) підвищення концентрації легування акцепторними домішками;
- 2) зниження енергії іонізації акцепторів;
- 3) пригнічення ефекту самокомпенсації;
- 4) стабілізація акцепторів заміщення.

Спільне легування ZnO можна поділити на 4 категорії які розглянемо детальніше:

- Акцепторно-донорне;
- Подвійне-акцепторне;
- Акцепторно-водневе;
- Акцепторно-ізовалентне;

1.1. Акцепторно-водневе спільне легування

Водень у ZnO відіграє істотну роль. Загально прийнято, що водень діє як дрібний донор з рівнем донора ~ 40 меВ, який займає міжвузлове чи кисневе становище [16].

Однак очікується, що через дуже малий розмір атома та високу хімічну активність, водень зв'язуватиметься з різними домішками та дефектами з утворенням дефектних комплексів. Відомим прикладом є комплекс $V_{Zn}-nH$, де n може бути 1-3. Таке зв'язування може мати два протилежні ефекти на легування р-типу. З одного боку, водень може бути пасивним акцептором, що знижує ефективність легування за рахунок такого зв'язування, як це було виявлено GaN р-типу за рахунок легування акцептора Mg [17]. З іншого боку, це може сприяти включенню акцепторної легуючої домішки до ґратки, що важливо для подолання проблеми низької розчинності деяких легуючих домішок, наприклад N, в ZnO. Справді, раннє теоретичне дослідження ZnO, легованого азотом, у присутності водню показало, що N_O і H поєднуються, утворюючи комплекс з нейтральними дефектами, тим самим компенсуючи пов'язані з азотом акцептори. Проте експериментальні дослідження показали, що плівки ZnO, леговані азотом, демонструють підвищену концентрацію азоту та прийнятну провідність р-типу з концентрацією дірок $\sim 10^{17}$ см⁻³. Їе і Лу та ін. [18] запропонували механізм легування воднем, аналогічний випадку GaN р-типу, для інтерпретації цікавих результатів. Утворення зв'язку Zn-N-H не тільки підвищує розчинність азоту, але також пригнічує утворення донороподібних дефектів, таких як міжвузля цинку, які дуже корисні для досягнення провідності р-типу. При постростовому відпалі зв'язок N-H може бути розірваний та активується акцептор азоту. Тим не менш, температурний діапазон відпалу для досягнення р-типу провідності вузький,

оскільки акцептор азоту сам по собі не такий стабільний при високій температурі [19].

Нещодавно з'явилися нові відомості про механізм спільного легування N-H. Аміні та ін. виконали розрахунок з перших принципів і виявили, що комплекс $V_{Zn}-No-H$ не тільки N_O діє як акцептор в ZnO . Однак вони виявили, що додатковий H робить комплекс $V_{Zn}-No-H$ глибоким акцептором, який може не робити великого вкладу в провідність p-типу [12].

Крім спільного легування N та H, були роботи зі спільного легування елементами групи I та H. Такі дослідження здебільшого були зосереджені на легуванні літієм та натрієм. Спільне легування елементами групи I та H було вперше запропоновано Лі та ін. у теоретичній роботі [20]. Їх розрахунки показали, що Li та Na є хорошими акцепторами з дрібнішими акцепторними рівнями, ніж азоту. Основна проблема, а саме самокомпенсація міжвузловими дефектами Li та Na, може бути вирішена спільним легуванням з H та подальшим термічним відпалом [17].

Цей підхід полягає у формуванні комплексу акцептора водню для різкого пригнічення концентрації міжвузлових донорів, а також підвищеної розчинності елементів групи I в ZnO [19].

Ситуація з ZnO , легованим Na та H, здається дещо іншою. Вважається, що Na є кращим акцептором, ніж Li, тому що його атомний розмір більший, що ускладнює утворення міжвузлових дефектів Na_i . У 2009 році Лін та ін. [21] виготовили плівки ZnO , леговані Na-H, методом PLD з використанням NH_3 як джерело водню. Вони виявили, що плівки трансформувалися з високоомних (компенсованих) у p-тип (з концентрацією дірок $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) після відпалу при певній температурі. Вони запропонували якісну модель, засновану на загальному міркуванні, що компенсуючі міжвузля сильно пригнічуються, а розчинність

акцептора підвищується за рахунок утворення Н-акцепторних комплексів для інтерпретації механізму р-типу (рис. 1) [12].

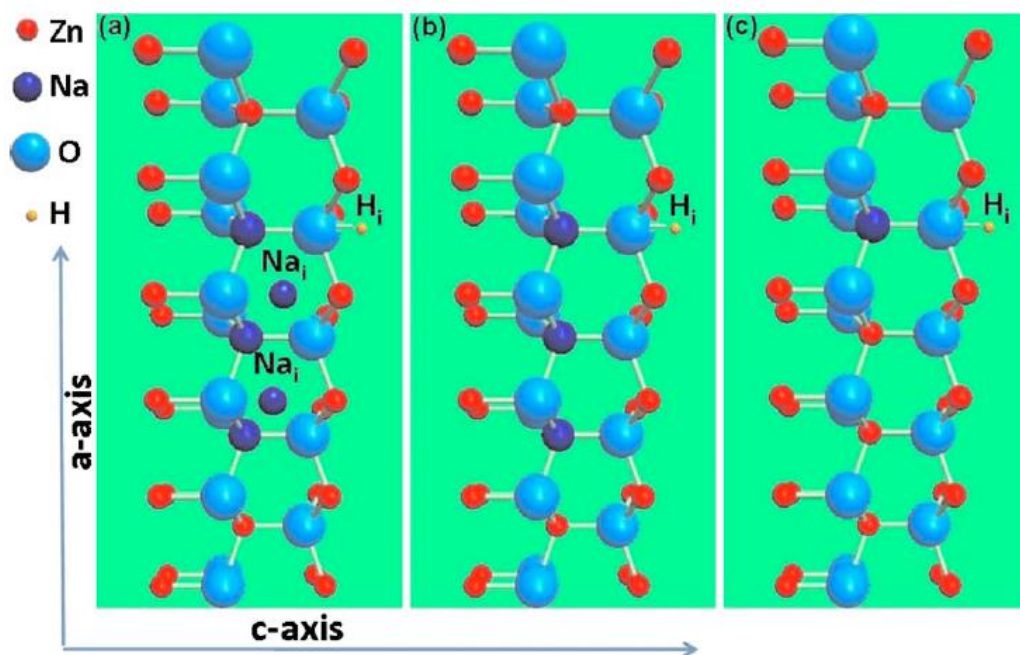


Рисунок 1 – Тривимірні атомні конфігурації ZnO, легованого Na та H, вирощеного в трьох температурних областях: (a) 500-550 °C, (b) 600-650 °C, (c) вище 690 °C

[21]

1.2. Подвійне-акцепторне спільне легування

Спільне легування подвійним акцептором належить до одночасного легування двома типами акцепторів ZnO. Загальновизнано, що моноакцепторне легування страждає на ефект самокомпенсації введених дефектів генерованими власними дефектами [19].

Наприклад, передбачається, що легування літієм створює в ZnO неглибокий (90 меВ) акцепторний рівень [5], але також легко індукує міжвузельні атоми літію, які діють як донори. Аналогічні речі відбуваються і у разі легування азотом, де небажаним донором є заміщувальна молекула азоту на позиції кисню $(N_2)_O$ [22]. У зв'язку з цим важливо позбавитися донорів, що самокомпенсуються, скориставшись взаємодією між двома добавками [12].

У 2002 році Лук та ін. [23] повідомили про плівки ZnO р-типу провідності, легованих N, на ізолюючих ZnO, легованих Li. Можлива дифузія Li в ZnO, легованого N, викликала інтерес до ролі легування Li у взаємодії з N, отже, до провідності р-типу. У 2003 Ко і ін. [24] спробували спільне легування з подвійним акцептором N-Li за допомогою Р-MBE, використовуючи Li_3N в якості джерела легування. Однак спільне легування не дозволило отримати провідність р-типу. Навпаки, це призвело до високої провідності n-типу, ймовірно, через утворення міжвузлів літію з високою концентрацією.

У 2006 році Лу та ін. [17] вперше досягли успіху в реалізації в ZnO р-типу шляхом спільного легування N та Li. Плівки вирощувалися методом PLD з використанням керамічної мішені $ZnO-Li_2O$ та N_2O як джерело Li та N відповідно. Плівки $ZnO:(Li,N)$ показали хорошу провідність р-типу з високою концентрацією дірок $8,92 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і низьким питомим опором $0,93 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Температурно-залежні вимірювання ефекту Холла виявили неглибокий рівень акцептора 95 меВ, що близько до теоретично передбаченого значення для акцептора Li. Що ще

важливіше, провідність р-типу була відтворюваною і показала хорошу стабільність. Концентрація дірок не виявила явного погіршення навіть після 15-місячного використання (рис. 2) [19].

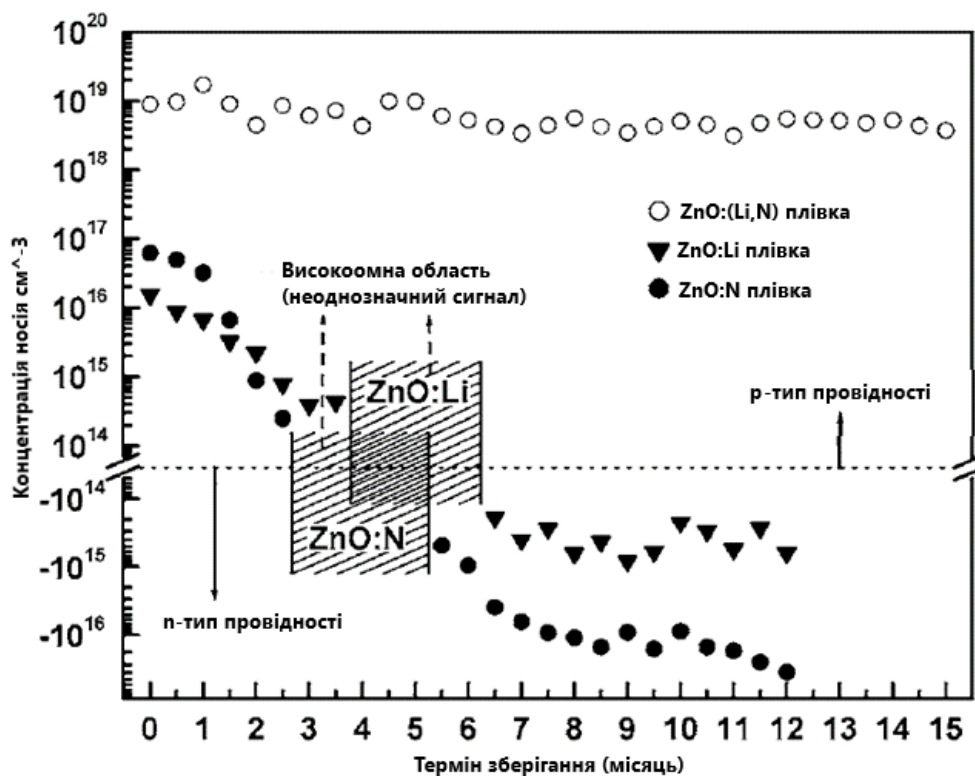


Рисунок 2 – Стабільність ZnO р-типу, легованого N-Li. Висока концентрація дірок зберігається стабільною більше 15 місяців, значно перевершуючи Li- або N-монодоповані аналоги [19]

Згодом були проведені значні дослідження ZnO р-типу, легованого N-Li, з використанням різних методів, крім PLD та магнетронного розпилення, включаючи Р-МВЕ, золь-гель, тощо [23].

1.3. Акцепторно-ізовалентне спільне легування

Концепція спільного допування акцептор – ізовалентна домішка була вперше запропонована Лі та ін. у роботі [21], спрямованій на зниження енергії іонізації акцепторів. Для отримання дрібних акцепторів бажано вибирати домішки, з низькою р-орбітальною енергією. Щодо цього азот вважається відповідним кандидатом. Однак вони виявили, що рівень $N2p$ сильно пов'язаний із найближчими орбіталями $Zn3d$, що є однією з причин глибокого акцептора N_O . Відповідно вони запропонували замінити атом Zn на Mg або Be , який не має зайнятої d-орбіталі. Таким чином, рівень енергії переходу комплексу $N_O-nMgZn$ має бути нижчим, ніж у акцептора N_O . Цей сценарій було підтверджено розрахунками із перших принципів. Вони виявили, що шляхом утворення $NonMgZn$ або $NonBeZn$ можна значно знизити енергію іонізації акцептора N_O , особливо для випадку $n=4$. Такий підхід спільного легування можна також розглядати як моноакцепторне легування сплавів $(Zn, Mg)O$ або $(Zn, Be)O$ [19].

Інші результати розрахунків спільного легування $N-Mg$ або $N-Be$ передбачають наявність різних комплексів, відповідальних за провідність р-типу. Xiong та ін. [25] вивчали залежності енергії люмінесценції та іонізації $nNo-MgZn$ від умов зростання та джерел домішки. Вони виявили, що акцепторний комплекс $4N-Mg$ має найнижчі енергії люмінесценції та іонізації. У той час як Танг та ін. [26] стверджували, що $No-4BeZn$ не є стабільним і, альтернативно, N_O , пов'язаний з міжвузлями Be (N_O-Be_i), більш ймовірно є джерелом провідності р-типу [19].

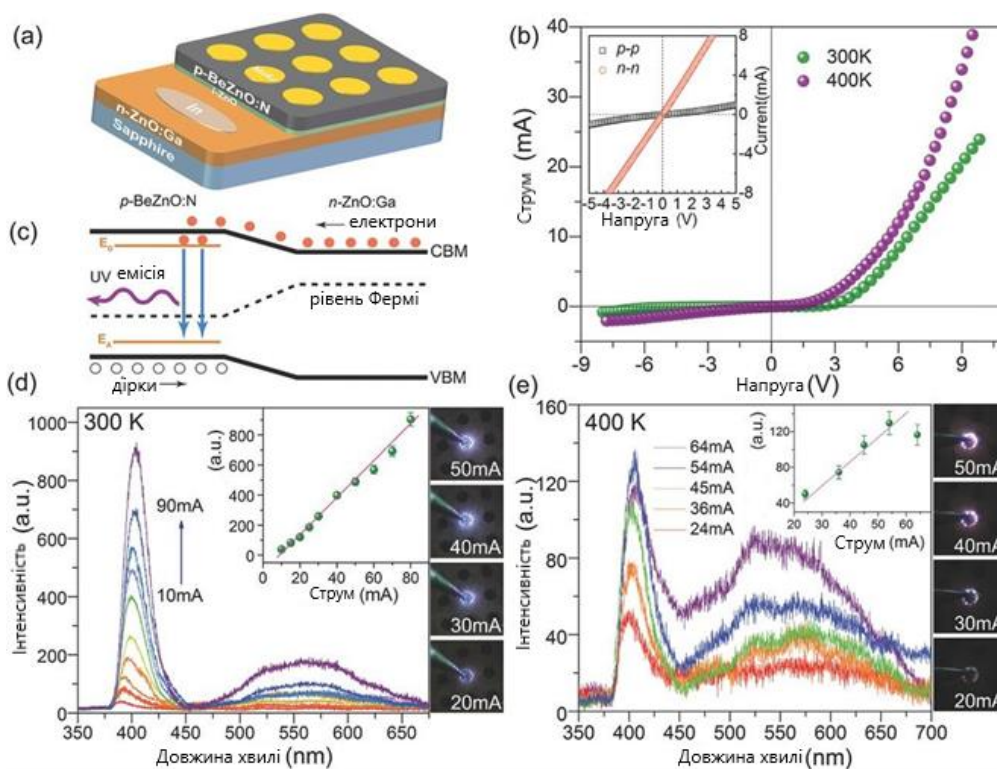


Рисунок 3 – ZnO-LED на основі ZnO р-типу, легованого N-Be. (а) Схематичне зображення світлодіодної структури. (b) I-V крива показує хороші випрямлюючі характеристики. (c) Енергетична діаграма рn-переходу. (d-e) Спектри електролюмінесценції світлодіода при кімнатній (300 K) і (400 K) температурі при різному струму інжекції. [26]

Група Танга [27] провела серію досліджень спільного легування N-Be. Плівки $(\text{Zn,Be})\text{O}$, леговані азотом, були вирощені методом плазмової МЛІЕ з використанням NO як джерело азоту. Вони виявили, що невеликий вміст Be (~ 1 ат. %) сприяє включенню N і знижує енергію іонізації. Концентрація дірок становить $4,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, а акцепторний рівень малий до 121 меВ, що визначається низькотемпературною фотолюмінісцентною спектроскопією. Використовуючи плівки р-типу $(\text{Zn,Be})\text{O:N}$, вони сконструювали світлодіод з р-і-n переходом, який демонструє електролюмінесценцію поблизу краю зони навіть за 400 K (рис. 3) [26].

1.4. Акцепторно-донорне спільне легування

В ZnO відносно легко можна отримати високоомну провідність n-типу (р-типу), однак отримати низькоомне легування р-типу (n-типу) дуже складно. Щоб вирішити цю проблему в ZnO, Ямамото та ін. [15] запропонували стратегію спільного легування, як критерій стабільності при легуванні вони використовували енергію Маделунга. Вони виявили, що легування n-типу з використанням елементів групи III (III=Al, Ga або In) знижує енергію Маделунга, тоді як легування р-типу з використанням N або Li призводить до збільшення енергії Маделунга, що пояснює труднощі легування р - типу. Застосовуючи спільне легування акцептор-донор із співвідношенням акцептор/донор 2:1 (наприклад, пара 2N-Ga), можна значно знизити енергію Маделунга порівняно з моноакцепторним легуванням або нелегованим ZnO. В результаті включення N може бути помітно покращено. Цікаво, що донор не компенсує акцептор, а діє як реактивна домішка, що знижує енергію іонізації акцепторів за рахунок сильних притягуючих взаємодій між акцептором та донором (рис. 4) [19].

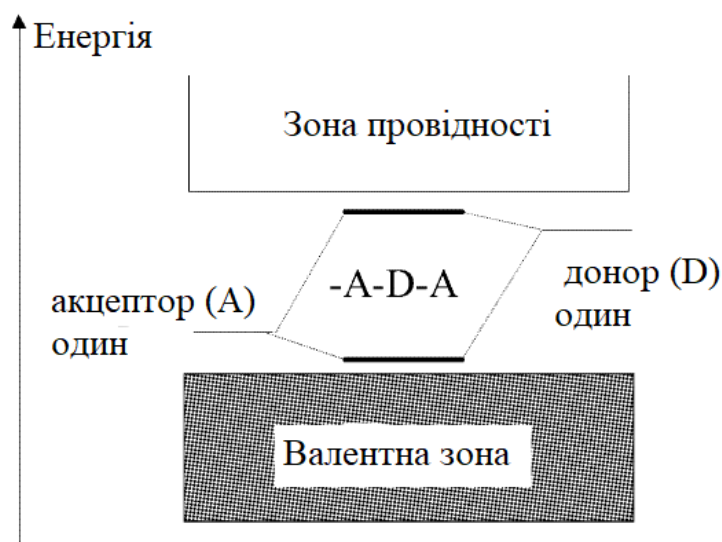


Рисунок 4 – Схематична енергетична діаграма для напівпровідників р-типу при акцепторно-донорному співлегуванні [19]

Наступні експерименти щодо спільного легування N-Ga, проведені Джозефом та ін. [28], підтвердили концепцію спільного легування акцептор-донор. Вони виростили плівки ZnO р-типу за допомогою імпульсного лазерного осадження (PLD) у поєднанні з джерелом плазмового газу, і провідність р-типу була підтверджена вимірюваннями ефекту Холла та коефіцієнта Зеєбека [12].

Розрахунки з перших принципів [29] показали, що успішне легування ZnO р-типу багато в чому залежить від локального середовища хімічного зв'язку. У цьому відношенні легування парою N-Al здається краще, ніж використання N-Ga, оскільки відповідні зв'язки N-Al та Al-O більш стабільні та сильні. Порівняно з атомами Ga і In, Al більше підходить як реактивний донор через його чудові переваги, такі як низька вартість і матеріал, що майже не містить локалізації, а також чудова стабільність для сильних зв'язків Al-N і Al-O.

З 2004 року група із Чжецзянського університету провела серію експериментів із спільного легування N-Al для вирощування ZnO р-типу [30]. Про підвищення концентрації азоту ZnO прямо свідчать глибинні профілі елемента N, виміряні за допомогою мас-спектроскопії вторинних іонів [29], як показано на рис. 4. В результаті спільно легований ZnO показав провідність р-типу, концентрація дірок досягла $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Спільно легований ZnO показав достатню відтворюваність та стабільність. Вольт-амперні характеристики плівок, легованих Al-N, демонструють постійну провідність з низьким опором, що підтверджує провідність р-типу. Спектри пропускання показують, що після спільного легування коефіцієнт пропускання плівки збільшується, а оптична ширина зони забороненої зміщується в бік коротких довжин хвиль. Зокрема, при спільному легуванні (N+Al) ширина забороненої зони стає ширшою, ніж навіть у нелегованого ZnO [31].

Виявлено, що енергії утворення дефектів Al в ZnO як за умов збагачення цинком, і при збагаченні киснем невеликі. В умовах, багатих на цинк, співлеговані

структури демонструють негативну енергію утворення дефектів і демонструють можливе легування р-типу [32].

Лу та ін. [33] виростили 5 зразків ZnO за допомогою спільного легування N-Al в ідентичних умовах і виявили, що всі вони демонструють р-тип провідності з майже однаковою концентрацією дірок, що вказує на прийнятну відтворюваність. Електричні властивості практично не змінилися під час зберігання протягом 1 року, що вказує на прийнятну стабільність. Наявність р-типу провідності додатково продемонстровано р-п-гомопереходом, а також його електролюмінесценцією [34]. Однак зазвичай провідність р-типу залежить від параметрів росту, особливо від температури підкладки. Юань та ін. [35] приготували плівки ZnO, леговані N-Al, методом магнетронного розпилення та виявили, що температурне вікно для утворення р-типу досить вузьке, в діапазоні 380-480 °C. При нижчих або високих температурах підкладки плівки виявляли провідність n-типу. Вони запропонували модель пояснення р-п-переходу у разі підвищення температури. За низької температури акцептор азоту дезактивується за рахунок зв'язування з воднем. У той час як при високій температурі значну роль може відігравати утворення власних (native - власний) донорних дефектів і можлива дисоціація пар N-Al [30].

Євтушенко та ін. [36] дослідили високолеговані плівки ZnO:Al,N які були вирощені в умовах збагачення киснем на підкладках Si методом магнетронного розпилення з використанням методу пошарового зростання. Плівки ZnO, леговані як азотом (з концентрацією 2,3-4,3 ат.%), так і алюмінієм (з концентрацією 2,4 ат.%), були нанесені на підкладки Si методом магнетронного розпилення методом пошарового вирощування в умовах збагачення на кисень. Дослідження показують що при концентрації азоту 4,3 ат. %, ZnO утворюється додаткова фаза нітриду цинку. Також азот має різні хімічні зв'язки, що залежать від параметрів осадження. Виявлено, що зі збільшенням вмісту азоту положення рівня Фермі для ZnO:Al,N зміщується в зоні провідності, що призводить до електронної провідності плівок.

Акцепторно-донорне спільне легування може бути досягнуто за допомогою різних методів, включаючи магнетронне розпилення, PLD, металоорганічну парофазну епітаксію (MOVPE), плазмово-стимульовану молекулярно-променеву епітаксію (MBE), іонну імплантацію та золь-гель зростання [30].

Висновки до розділу

ZnO є одним із найбільш важливих функціональних матеріалів із широкою прямою забороненою зоною, великою енергією зв'язку екситону та легким ростом високоякісних наноструктур. Однак цей матеріал страждає від проблеми нестабільності легування р-типу, що є основною перешкодою для його застосування в оптоелектроніці. Спільне легування, яке визначається як одночасне легування акцепторною та іншими домішками, може вирішити проблему легування р-типу за рахунок підвищення розчинності та зниження енергії іонізації акцепторних домішок.

Спільне легування ZnO можна поділити на 4 категорії:

- Акцепторно-донорне;
- Подвійне-акцепторне;
- Акцепторно-воденеве;
- Акцепторно-ізовалентне;

Співлегування та провідність р-типу можуть бути реалізовані у плівках ZnO, вирощених різними методами. Утворення дефектів сильно залежить від методу та умов вирощування. Схоже, що акцепторно-донорне спільне легування дає більшу концентрацію дірок, ніж інші методи спільного легування.

2. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ ОКСИДУ ЦИНКУ

Сьогодні для отримання тонких плівок оксиду цинку використовуються багато різних методів, основними з яких є: магнетронне розпилення [37], електроосадження [13] [38], метод осадження з водних розчинів [39], молекулярно - променева епітаксія [40] [41], імпульсне лазерне напилення [42] [43], та термічне випаровування сполук [42] [41] або її окремих компонентів у вакуумі [44], молекулярно-променева епітаксія [44], металоорганічна епітаксія з газової фази [45]. Кожен із зазначених вище методів має переваги, і недоліки. Розглянемо три методи осадження, які використовуються найчастіше.

2.1. Метод хімічного осадження з парової фази (CVD)

CVD - це метод формування тонких плівок шляхом хімічної реакції на поверхні підкладок з використанням одного або декількох газоподібних сполук або елементарних речовин, що містять тонкоплівкові елементи [46].

Даний метод застосовується для осадження плівок оксиду цинку на різних скляних та кремнієвих підкладках. Система для хімічного осадження з парової фази наведено на рис. 5.

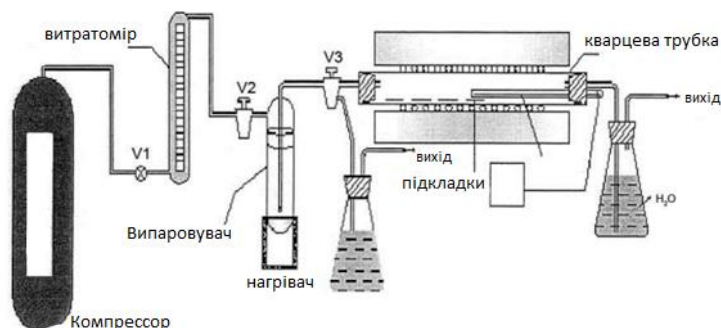


Рисунок 5 – Система хімічного осадження з парової фази [46]

Вона складається з наступних частин: - повітряного компресора; установки для розпилення; установки для осадження; установки підготовки газу; вентилів та з'єднань. Повітряний компресор стискає повітря, що використовується як робочий газ, останній вступає в реакцію з матеріалом осадження [45].

Факторами, що впливають на властивості плівок ZnO, отриманих методом CVD, є швидкість потоку газу, температура підкладки, час осадження зразка та його положення. На рисунку 3 показані приклади SEM зображень тонких плівок ZnO, нанесених CVD методом при А) 450 °C, В) 500 °C, С) 550 °C, D) 600 °C і Е) 650 °C [47].

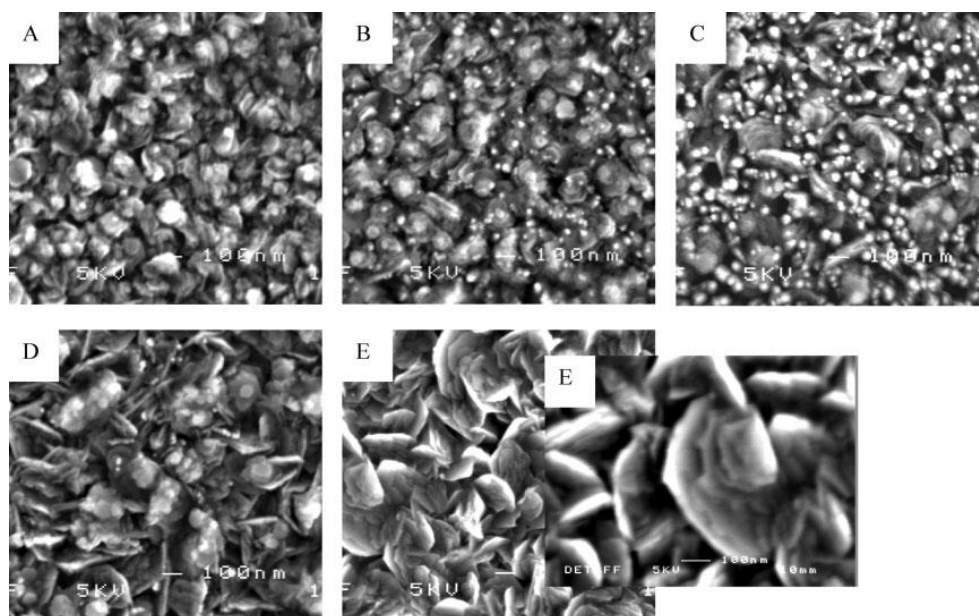


Рисунок 6 – СЕМ зображення тонких плівок ZnO, нанесених CVD методом при А) 450 °C, В) 500 °C, С) 550 °C, D) 600 °C і Е) 650 °C [47]

Метод CVD має свої переваги:

- одержання покриттів різного хімічного складу.
- можливість отримання однорідних плівок на підкладках складної форми.
- швидкість осадження.
- такий метод доволі економічний.

Недоліки:

- Високі температури, при яких неминуче забруднення потоку матеріалом випарника.
- При напиленні сплавів різниця у швидкості випаровування окремих компонентів призводить до зміни у складі плівки в порівнянні з вихідним матеріалом.

2.2. Золь гель метод

Золь-гель-процес - це технологія отримання матеріалів, що широко застосовується в матеріалознавстві та керамічній техніці [48].

Цей метод використовується для виготовлення матеріалів (зазвичай оксидів металів), з колоїдного розчину (золя), для інтегральних схем (або гелю) чи отримання дискретних частинок, і сітчастих полімерів. Природними вихідними сполуками є хімічні реакції алкоксидів металів та солі металів (такі, як хлориди, нітрати та оцти), які виявляють значну форму гідролізу та виявляють поліконденсацію [49].

Поліконденсації та реакції гідролізу призводять до утворення колоїдного розчину – золю, який потім бере участь у поступовому утворенні гелю – двофазної колоїдної системи, що складається з рідкої та твердої фаз, що включає дискретні частинки та полімерні тривимірні структури. У колоїдній системі об'ємна частка частинок (або концентрація частинок) може бути незначною, тому надлишкова рідина, при отриманні золь-гель плівок, повинна бути виведена [48].

Найпростіший метод, у результаті якого виводиться надлишкова рідина – це процес осадження. Після цього проводиться термічна обробка або відпал для забезпечення подальшої поліконденсації та покращення механічних властивостей

та структурної стійкості плівок, за допомогою спікання, ущільнення та зростання зерен [50].

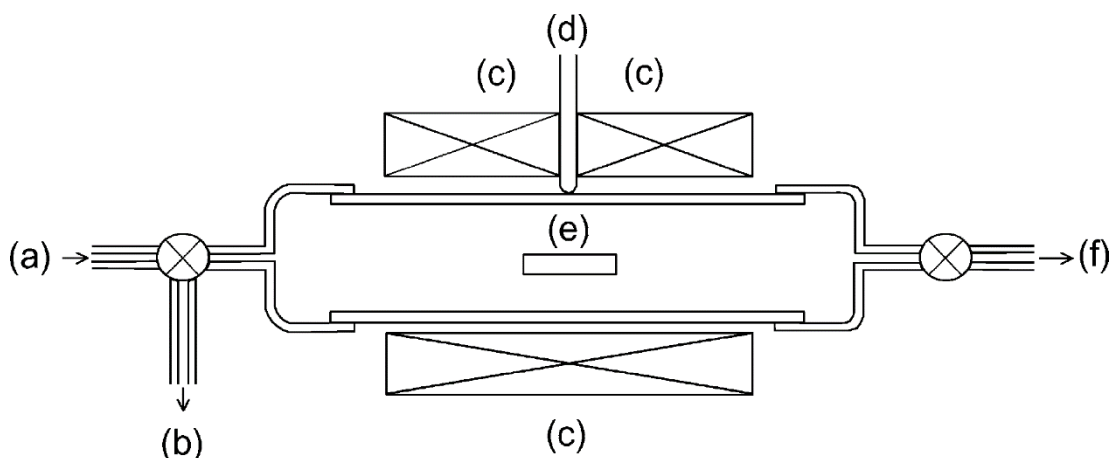


Рисунок 7 – Схема печі відпалу H_2 [50]

Схема печі відпалу наведено на рис. 7. Вона складається з наступних частин: (a) - вхід для газу H_2 ; (b) – вакуумний насос; (c) – нагрівач; (d) - термопара; (e) – підкладка; (e) – вихід для газу [50]

Серед інших методів золь-гель технологія виділяється оптимальним поєднанням простоти реалізації та невеликими матеріальними витратами з можливістю багаторазового повторення процесу формування наноструктурованих плівок для досягнення необхідної товщини плівкового покриття [51]. На рисунку 8 показані приклади SEM зображень тонких плівок ZnO , нанесених золь-гель методом при А) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, В) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, С) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, [52].

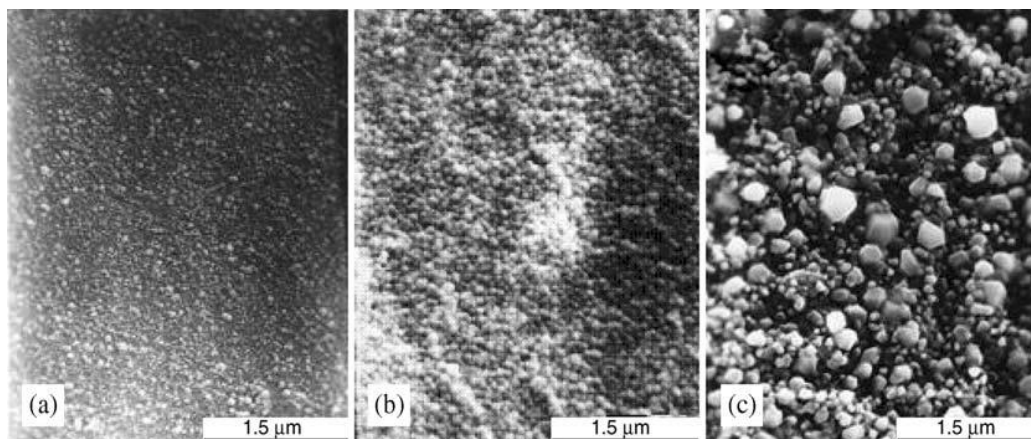


Рисунок 8 – СЕМ зображення тонких плівок ZnO, нанесених золь-гель методом при А) 400 °C, В) 500 °C, С) 600 °C, [52]

Золь-гель метод має свої переваги:

- Дає змогу керувати властивостями кінцевого продукту.
- Додавати домішки без перешкод.
- Енергетичні втрати менші ніж в інших методах.

Недоліки:

- Висока вартість сировинних матеріалів.

2.3. Метод магнетронного напылення

Магнетронне розпилення – це технологія нанесення тонких плівок на підкладку за допомогою магнетрону [53].

Принцип магнетронного розпилення ґрунтується на утворенні кільцеподібної плазми над поверхнею катода при зіткненні електронів з молекулами газу (переважно аргон). Позитивні іони, що утворюються в розряді, прискорюються до катода і бомбардують його поверхню, вибиваючи частинки матеріалу. Коли іони зтикаються з поверхнею мішені відбувається передача моменту імпульсу та викликають каскад зіткнень усередині матеріалу. Після багаторазових зіткнень

імпульс досягає атомів на поверхні матеріалу, які відриваються від мішені і висаджується на поверхні підкладки. [54].

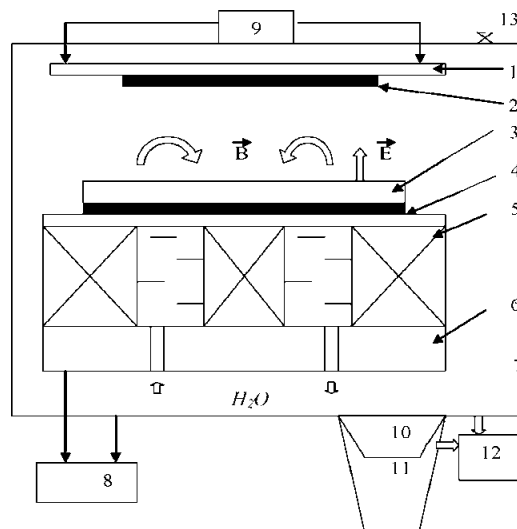


Рисунок 9 – Схематичне зображення установки для розпилення плівок за допомогою магнетрону при постійному струмі: 1) нагрівач; 2) підкладки; 3) мішень; 4) тримач мішені; 5) магніти; 6) магнітопровід; 7) вакуумна камера; 8) блок живлення магнетрону; 9) блок живлення нагрівача; 10) азотна пастка; 11) дифузійний насос; 12) форвакуумний насос; 13) натікач [55]

Схематичне зображення установки для реалізації цього методу показано на рис. 9. У вакуумній камері розташовується мішень (3) з цільового матеріалу. У камеру напускається робочий газ (наприклад, Ar), доки не встановиться тиск близько ~ 1 Па. Подаючи на мішень напругу близько 100..500В, біля неї запалюється газовий розряд. Позитивні іони з газового розряду бомбардують мішень і вибивають (19) атоми з її поверхні. Розпорошені атоми мішені осідають на підкладки, які закріплені на предметному столику з нагрівачем (2) [55].

На рисунку 10 показані приклади СЕМ зображень тонких плівок ZnO, нанесених методом магнетронного напилення при (а) – ZnO, постійний струм, $p_{Ar} = 2$ мТорр; (b) - ZnO, постійний струм, $p_{Ar} = 20$ мТорр; (c) - ZnO, ВЧ потужність,

$p_{\text{Ar}} = 20$ мТорр; (d) - Zn + Al, реактивне розпилення, постійний струм, $P = 5$ мТорр; (e i f) - Zn + Al, реактивне розпилення, ВЧ потужність, $P = 10$ мТорр [56].

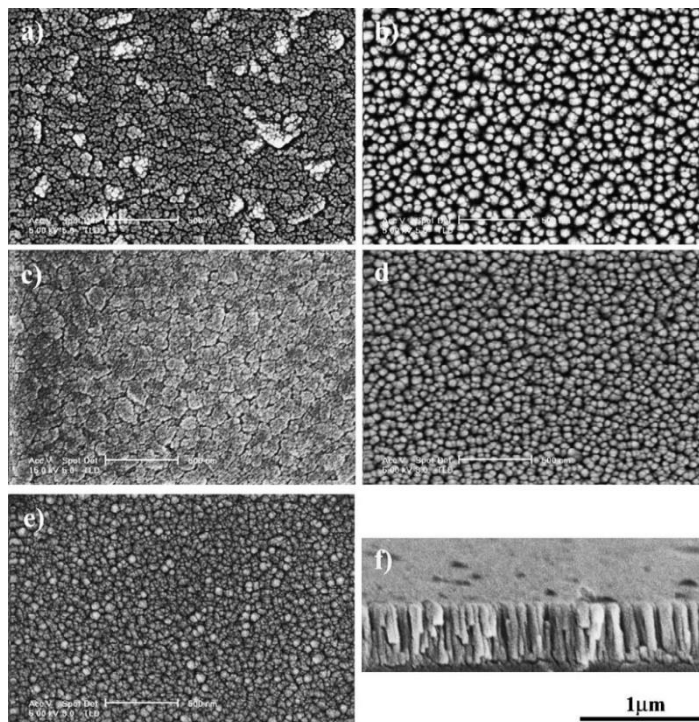


Рисунок 10 – СЕМ зображення тонких плівок ZnO, нанесених методом магнетронного напилення при (a) –ZnO, постійний струму, $p_{\text{Ar}} = 2$ мТорр; (b) - ZnO ZnO, постійний струму, $p_{\text{Ar}} = 20$ мТорр; (c) - ZnO, ВЧ потужність, $p_{\text{Ar}} = 20$ мТорр; (d) - Zn + Al, реактивне розпилення, постійний струм, $P = 5$ мТорр; (e i f) - Zn + Al, реактивне розпилення, ВЧ потужність, $P = 10$ мТорр [56]

Переваги магнетронного напилення:

- Висока швидкість розпилення при низьких робочих напругах (600-800 В) та при невеликих тисках робочого газу.
- Перегрів підкладки відсутній.
- Ступінь забруднення плівок є мінімальною.

- Можливість отримання рівномірних по товщині плівок на більшій площі підкладок.

Недоліки:

- Складність реалізації методу при отриманні реактивних(керамічних) покриттів.
- Висока вартість обслуговування.

Висновки до розділу

В наш час для отримання тонких плівок оксиду цинку використовують різноманітні методи, основними з яких є: магнетронне розпилення, електроосадження, метод осадження з водних розчинів, молекулярно - променева епітаксія, імпульсне лазерне напилення , та термічне випаровування сполук або її окремих компонентів у вакуумі, молекулярно-променева епітаксія, металоорганічна епітаксія з газової фази.

В даному розділі ми розглянули та описали три найпопулярніших методи. Кожен з розглянутих методів мав як переваги так і недоліки.

CVD метод має можливість отримання однорідних плівок на підкладках складної форми, але присутні високі температури, при яких неминуче забруднення потоку матеріалом випарника.

Золь гель метод дає змогу керувати властивостями кінцевого продукту, але має високу вартість сировинних матеріалів.

Магнетронне напилення має високу швидкість розпилення при низьких робочих напругах та при невеликих тисках робочого газу, мінімальну ступінь забруднення плівок, але має високу вартість обслуговування.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Технологія синтезу зразків

Плівки ZnO:Al,N були вирощені в Інституті прикладної фізики НАН України (м. Суми) та дослідженні в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ).

Плівки ZnO леговані алюмінієм та азотом (ZnO:Al,N), були зконденсовані методом вискочастотного магнітронного розпилення, на підкладках зі скла та кремнію при розпилюванні цинкової мішені (чистотою 99,99 %) зі вставками алюмінію (чистотою 99,99 %) в умовах збіднення на кисень. Запропонований нами метод пошарового росту плівок ZnO:Al, N був проведений в 3 етапи, кожен з яких складався із стадії осадження плівки протягом 2 хвилин і стадії технологічної зупинки росту протягом 2 хвилин.

Нанесення тонких плівок ZnO:Al,N проводилось на Si (100) та на скляні пластини з використанням методу пошарового росту [57] при високочастотному магнетронному розпиленні металевої композитної мішені Zn-Al в атмосфері аргону і кисню при наступних параметрах:

- Тиск кисню та аргону близько 0,05 та 1 Па відповідно;
- Потужність магнетрону 270 Вт;
- Температура підкладки $T_s = 270^\circ\text{C}$;
- Тиск азоту змінювався як 0,3, 0,6 та 0,9 Па.

3.2 Методи дослідження зразків

Методом енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (ZEISS EVO 50 з INCA 450 (OXFORD Instruments)) був проведений елементний аналіз плівок ZnO:Al,N.

За допомогою рентгенівського комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-3 (Cu-K α випромінювання з довжиною хвилі 0,1542 нм) досліджувалась структура синтезованих зразків.

Структура синтезованих зразків досліджувалась із використанням рентгенівського комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-3 (Cu-K α випромінювання з довжиною хвилі 0,1542 нм). Значення роздільної здатності становила 0,1 °.

Розмір зерен було розраховано за допомоги формули Дебая-Шерера [58]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

де λ - це довжина хвилі рентгенівського випромінювання, 0,1542 нм, β – це ширина рентгенівської лінії на половині висоти піку (анг. FWHM), а θ - положення рентгенівського піку.

Оптичне пропускання плівок досліджено за допомогою спектрофотометра КСВУ-23, з використанням монохроматора МДР-12, разом з галогенної лампи розжарювання, яка виступала в якості джерела світла. Також був використаний кремнієвий детектор S1336 фірми Hamamatsu. Для визначення ширини забороненої зони використовувався графічний аналіз одержаних спектральних залежностей коефіцієнта поглинання в області краю власного поглинання.

Так як оксид цинку належить до прямозонних напівпровідників, то спектральна залежність коефіцієнта поглинання α може бути розрахований співвідношенням:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (3.2)$$

де E_g – це оптична ширина забороненої зони, A – константа.

Дослідження оптичних спектрів пропускання зразків ZnO:Al,N, нанесених на прозорі скляні підкладки було виконано за допомогою спектрофотометра Specord M 400 (Німеччина). Збудження фотолюмінесценції осаджених плівок проводилося за допомоги He-Cd лазера (325 нм) за температури рідкого азоту.

3.3. Результати та обговорення

Елементний розподіл в плівках ZnO:Al,N було досліджено методом енерго-дисперсійного рентгенівського аналізу, у залежності від тиску азоту в камері осадження. Результати представлено в Таблиці 3.1. При тиску 0,3 Па та 0,9 Па, вміст Zn є більший ніж вміст O, тому дані результати підтверджують те, що було отримано плівки оксиду цинку збіднені на кисень. Однак при 0,6 Па вміст O більший ніж вміст Zn.

Таблиця 3.1 – Елементний склад плівок ZnO:Al,N в залежності від тиску азоту в камері осадження

Тиск N	Zn, ат.%	O, ат.%	Al, ат.%	N, ат.%
0,3 Па	49,21	43,98	1,85	4,96
0,6 Па	47,08	47,27	2,55	3,11
0,9 Па	47,25	45,67	2,52	3,56

Рентгенограми плівок $\text{ZnO:Al}_x\text{N}_y$ які виростили в залежності від тиску азоту на кремнієвій підкладці представлені на рис. 3.1. Всі плівки є полікристалічними, однофазними, та кристалізуються в гексагональній структурі вюрциту з переважною орієнтацією кристалів в напрямку вісі c , яка є перпендикулярною до площини підкладки. Можна відразу ж зазначити, збільшення тиску азоту до 0,9 Па не призвело до утворення p -типу провідності в оксиді цинку і всі осаджені плівки мали n -тип провідності.

Інтенсивність піка (002), для плівки осадженої при тиску азоту 0.3 Па, спостерігається найбільшим порівняно з плівками, осаджених при інших тисках. Однак інтенсивність піка (002) значно зменшується, коли плівка осаджується при тиску азоту 0.9 Па. Цей результат вказує на залежність кристалічності плівки від тиску азоту в камері осадження.

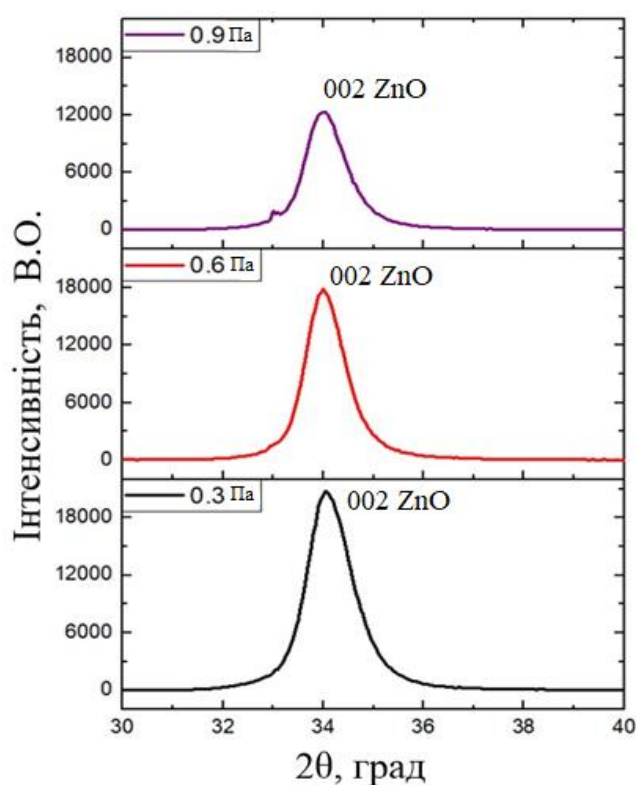


Рисунок 3.1 – Рентгенограми плівок $\text{ZnO:Al}_x\text{N}_y$ в залежності від тиску азоту в камері осадження

Аналіз структури плівок $\text{ZnO:Al}_3\text{N}$ було проведено за допомогою Гаус-апроксимації рентгенограм з використанням математичного пакету обробки та графічного відображення даних Origin, з якої знайдено точне положення та значення напівширин на половині висоти піків (002). Результати наведено в Таблиці 3.2 з яких ми бачимо зі збільшенням концентрації азоту від 3,11 до 4,96 ат.%, структура плівок $\text{ZnO:Al}_3\text{N}$ поступово змінюється: напівширина (FWHM) дифракційного піку ZnO збільшується від 0,92 до 1,04 а також зміщується положення піку в бік більшого кута з 34,04 до 34,13 відповідно. Таке збільшення FWHM піку для легованих плівок ZnO свідчить про зменшення розміру зерен у плівках. Погіршення структури для плівок $\text{ZnO:Al}_3\text{N}$ зумовлено збільшенням інкорпорації азоту в кристалічну решітку ZnO [36].

Таблиця 3.2 – Результати апроксимації рентгенограм плівок $\text{ZnO:Al}_3\text{N}$ в залежності від тиску азоту в камері осадження

Тиск азоту (Па)	Положення піку 002, град	Напівширина піку 002,град
0,3	34,13	1,04
0,6	34,04	0,92
0,9	34,09	0,97

Для розрахунку розмірів зерен була використана формула Дебая-Шерера (формула 3.1.). На рис. 3.2 показані розміри зерен плівок $\text{ZnO:Al}_3\text{N}$ в залежності від тиску азоту в камері осадження, розраховані за формулою Дебая-Шеррера.

Зі збільшенням тиску азоту в камері осадження від 0,3 Па до 0,6 Па розмір зерен (блоків) спочатку збільшується з 15 нм до 17 нм а потім зменшується до 16 нм при тиску азоту 0,9 Па (рис. 3.2). За даними результатами можна стверджувати, що вирощена при тиску азоту 0,6 Па плівка $\text{ZnO:Al}_3\text{N}$ має найкращу кристалічну

структуру, а плівка що вирощена при тиску азоту 0,3 Па має найгіршу кристалічну структуру.

Відповідно ми бачимо що при збільшенні концентрації азоту у плівці розмір зерен плівки зменшується так як показано у роботі [36]. Як ми бачимо в таблиці 3.1 найменша концентрація азоту у зразку з тиском азоту 0.6 Па і відповідно цей зразок має найбільший розмір зерен ніж у інших зразків. У зразків з тиском азоту 0.3 Па та 0,9 Па концентрація азоту більша відповідно розмір зерен менший. Розміри зерен корелюють з вмістом домішки азоту в ґратці оксиду цинку.

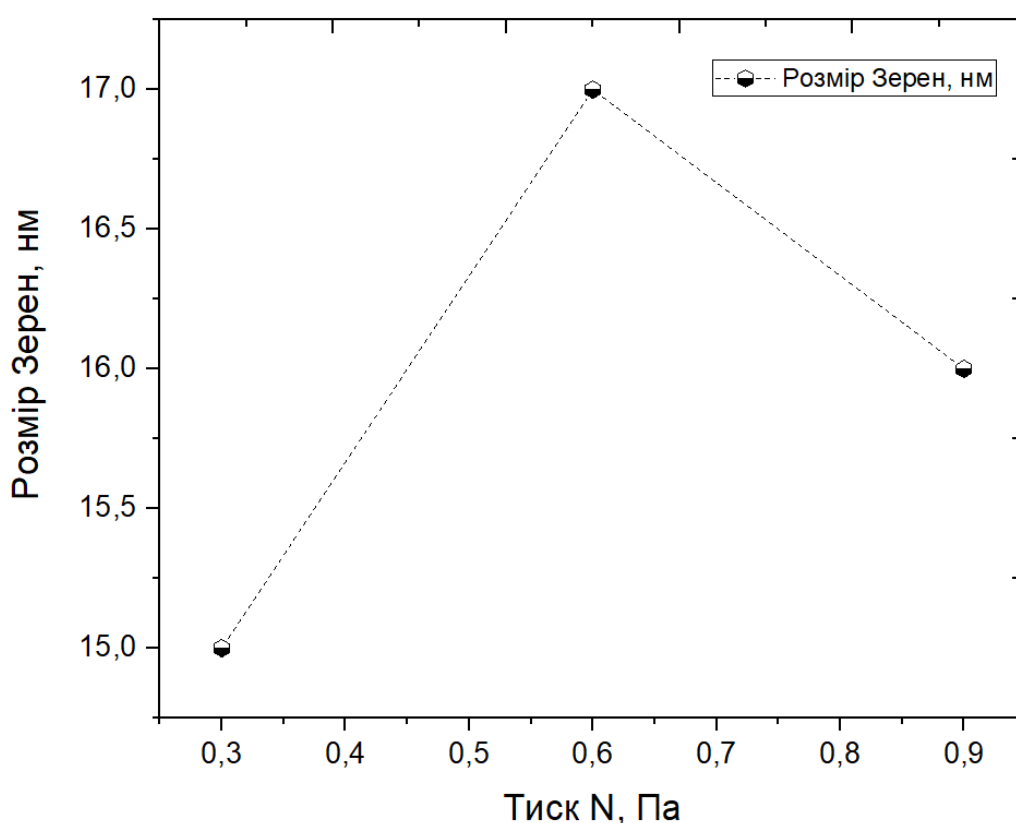


Рисунок 3.2 – Розмір зерен, розрахований за формулою Дебая-Шерера, плівок ZnO:Al,N, вирощених в залежності від тиску азоту в камері осадження

На рис. 3.3 представлені спектри пропускання плівок ZnO:Al,N в залежності від тиску азоту в камері осадження. Незначний зсув оптичного поглинання спостерігається до коротших довжин хвиль. Даний зсув краю оптичного

поглинання зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса (Б-М), який був викликаний збільшенням концентрації вільних носіїв струму та енергії Фермі в результаті легування оксиду донорною домішкою алюмінію плівок ZnO:Al,N та зміни тиску азоту в камері їх росту [59]. З отриманих результатів видно, що всі напилені плівки, в діапазоні довжин хвиль 600–900 нм, мали високе оптичне пропускання ($\approx 95\%$). Коефіцієнта пропускання плівки, що вирощена при тиску азоту 0,6 Па дещо збільшувався в діапазоні довжин хвиль 400-500 нм порівняно з іншими зразками. При довжинах хвиль 700-900 нм всі зразки показали схожі результати.

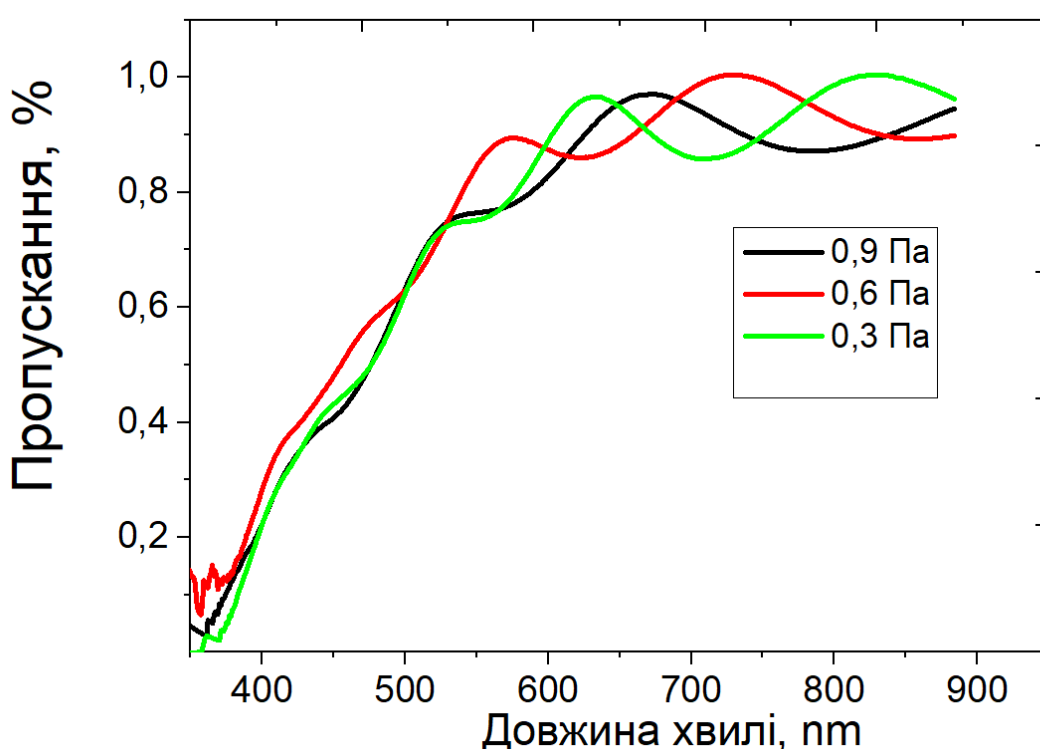


Рисунок 3.3 – Спектри пропускання плівок ZnO:Al,N вирощених в залежності від тиску азоту в камері осадження

Визначивши оптичну ширину забороненої зони E_g шляхом перебудови залежності коефіцієнта пропускання в залежність $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотону ($h\nu$). Метод визначення представлено на рис. 3.4. для зразків які були вирощені при

різному тиску азоту. Найменша оптична ширина забороненої зони зафіксована при тиску N в 0,9 Па.

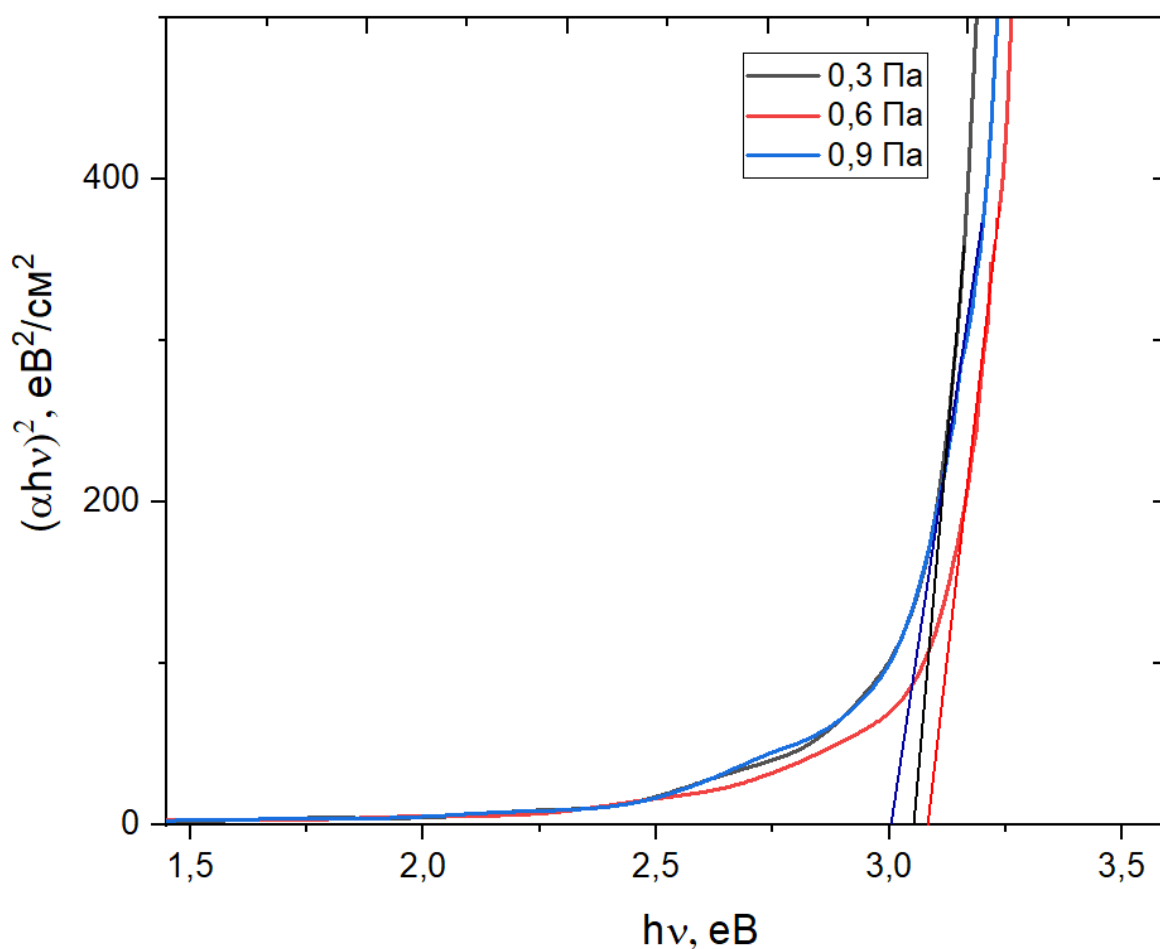


Рисунок 3.4 – Залежність $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотону ($h\nu$) в околі власного поглинання від тиску азоту в камері осадження

Зі збільшенням тиску азоту в камері осадження з 0,3 Па до 0,9 Па оптична ширина забороненої зони плівок ZnO:Al,N спочатку збільшується з 3,02 еВ при 0,3 Па до 3,1 еВ при 0,6 Па, а потім понижається при збільшенні тиску до 0,9 Па і дорівнює 2,97 еВ. Данні результати можна пояснити залежністю оптичної ширини забороненої зони від двох конкуруючих ефектів: розширення ЗЗ відбувається через ефект Берштейна–Мосса (ВМ) а звуження ширини забороненої зони викликане наявністю структурних дефектів – так званий shrinkage effect [60].

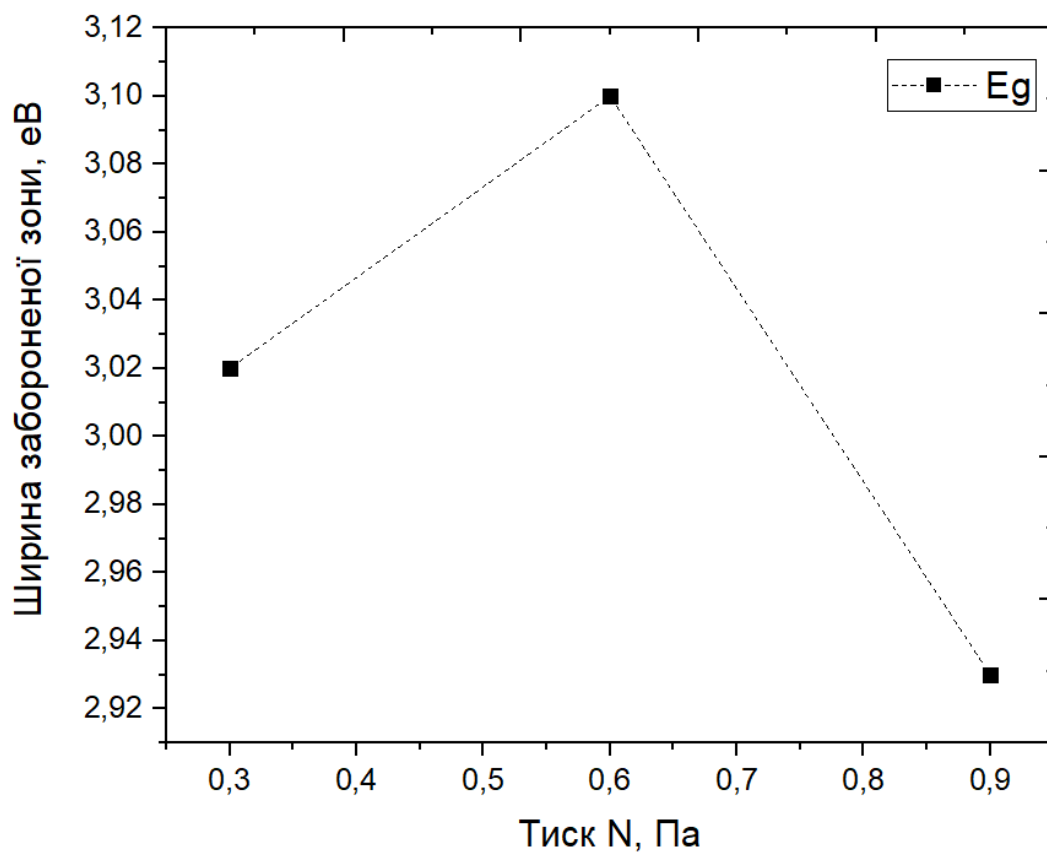


Рисунок 3.5 – Зміна ширини забороненої зони плівок ZnO:Al,N в залежності від збільшення тиску азоту

4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

4.1 Опис ідеї стартап-проекту

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартапу.

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Розробка детектора ультрафіолетового випромінення на основі оксиду цинку легованого алюмінієм та азотом	1. Технічна галузь	Розробка приладів та контроль дози опромінення на виробництві. Висока швидкодія та якість приладу.
	2. Промислова галузь	Виявлення та контроль пошкоджень озонового шару атмосфери, моніторинг роботи реактивних двигунів, виявлення полум'я та інше.

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту.

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(Потенційні) товари/концепції конкурентів		W(слабка)	N (нейтральна)	S (сильна)
		Мій проект	Конкурент 1			
1.	Економічні	-	-	-	-	-
2.	Призначення (технічні)	Серійне виробництво	Серійне виробництво		+	
3.	Надійності	Довгострокове використання. Стійкість до корозії	Малий ресурс використання			+
4.	Технологічні	Можливість вимірювання в середньохвильовому та довгохвильовому діапазоні ультрафіолетового випромінювання	Не має			+
5.	Ергономічні	-	-			
6.	Органолептичні	-	-			
7.	Естетичні	-	-			
8.	Транспортабельності	Можливість портативного переміщення	Можливість портативного переміщення		+	
9.	Екологічність	Прагне до екологічності	Не має			+
10.	Безпеки	Безпечно	Безпечно		+	

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту.

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Розробка приладу для якісної, швидкої обробки інформації про кількість отриманої дози опромінення для представленням її користувачу.	Розробка, підтримка, програмування.	Наявна	Доступно

4.2 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту.

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців, од	2
2.	Загальний обсяг продаж, ум.од/рік	1000/рік
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Збільшується
4.	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Зростання виробництва
5.	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Не потребує
6.	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	150%

Таблиця 4.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту.

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1.	Точне, якісне та швидке вимірювання отриманої дози опромінення з якими потрібно працювати.	1) Компанії, що займаються серійним виробництвом приладів, та які мають сервіси з ремонту товару. 2) Студенти, інженери, малі компанії та навчальні заклади, які займаються радіотехнікою та сервісним	Складність використання приладу та об'єм купівлі.	До продукту: • Якість; • Точність; • Функціональність; • Швидкодія;

Таблиця 4.6 – Фактори загроз.

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція.	Постановка своєї продукції кращою ніж інший виробник на тому самому ринку	Представити плюси власного виробу споживачу та розробити стратегію для утримання лояльних клієнтів.

Таблиця 4.7 – Фактори можливостей.

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Попит	Покращення технологій	Модернізація продукту

Таблиця 4.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку.

№ п/п	Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1.	Тип конкуренції: чиста	В кого кращий товар, чи послуга - в того і купують.	Покращення якості товару на ринку.
2.	За рівнем конкурентної боротьби: Світова	Продукт проекту належить до звуженого ринку збуту.	Додавання функціоналу та орієнтації споживачів.
3.	За галузевою ознакою: багатогалузева	Може бути використана в декількох галузях.	Покращення якості в будь якій із галузей.
4.	Конкуренція за видами товарів: Товарно-видова	Відрізняється функцією заміни при потребі	Додавання особливих функцій яких немає у конкурентів.
5.	За характером конкурентних переваг: цінова та нецінова	Продукт привабливіший - чим дешевше. Чим продукт якісніший- тим рентабельніше.	Покращення цін та якості товару у порівнянні з конкурентами.
6.	За інтенсивністю: Не марочна	Не має жорсткої конкуренції	Має не агресивні форми піару.

Таблиця 4.9 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ступінь покращення характеристик.	Конкуренти не мають даного фактору
2.	Якість розробки з точки зору показників якості	Отримані дані повинні бути максимально точними
3.	Наявність наукових ресурсів	Для покращення якості продукції та технологічного шляху потрібні наукові ресурси
4.	Економічний	Ціна на товар не повинна бути високою

Таблиця 4.10 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1- 20	—ЗМІ						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1.	Точність отриманих параметрів.	16							
2.	Наявність наукових ресурсів	7							
3.	Економічний (ціна товару)	17							

Таблиця 4.11 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки)	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук необхідних ресурсів (матеріальних, наукових)	80%	0,5 року
2.	Налагодження процесу розробки	70%	1 рік
3.	Спроможність до сервісного обслуговування	40%	1 рік

4.3 Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 4.12 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Приватні підприємства	Готові	Високий	Низька	Складна
2.	Фізичні особи	Не готові	Середній	Висока	Складна
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1.					

Таблиця 4.13 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1.	1.	За рахунок низьких цін та якісного продукту	Витрати на рекламу продукту	Стратегія лідерства на точності отриманих результатів

Таблиця 4.14 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Ні	Так	Ні	Виклику лідера

Таблиця 4.15 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного Стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Дешевизна та хороші параметри товару	Лідерство на характеристиках	Виготовлення приладу	Оптимальне співвідношення ціна/якість

4.3 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 4.16 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Більш дешевий та швидкодіючий прилад	Кращі характеристики	Більша фотопровідність та швидкість фотовідгуку

Таблиця 4.17 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові
I. Товар за задумом	Детектор ультрафіолетового випромінення на основі оксиду цинку легованого алюмінієм та азотом
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики
	1. Економічніший
	2. Більша фотопровідність та швидкість фотовідгуку
	Якість: висока
	Пакування: -
III. Товар із підкріпленням	Марка: -
	До продажу: гарантія.
	Після продажу: -
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент	

Таблиця 4.18 – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Заказ товару на сайті	Встановлення контакту, інформування, поділ, зберігання, сортування	Канал нульового рівня	Виробник збуває продукцію покупцям

Таблиця 4.19 – Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	спонукають до пошуку рішення	Реклама SMM Сайт	Якість Надійність Дешевизна	Донесення отримання прибутку з	Показ застосування системи

ВИСНОВКИ

У цій роботі було досліджено структуру та оптичні властивості плівок ZnO:Al,N , вирощених високочастотним магнетронним напиленням на кремнієвих та скляних підкладках в умовах бідних на кисень.

Результати досліджень показали, що при збільшенні тиску азоту в камері осадження від 0,3 Па до 0,9 Па вміст азоту у досліджуваних плівках спочатку зменшився з 4,96 до 3,11 ат. % а потім збільшився до 3,56 ат. % та розмір зерен спочатку збільшився до 17 нм при тиску азоту 0,6 Па а потім зменшився до 16 нм при тиску азоту 0,9 Па відповідно. Тому при тиску азоту 0,6 Па зразок має найбільший розмір зерна і разом з цим покращується структура плівки.

Вирощування зразків в умовах збіднення на кисень не привело до утворення р-типу провідності в оксиді цинку і всі осаджені плівки мали n-тип провідності.

Результати оптичного поглинання показали, що всі напилені плівки мали високе оптичне пропускання (-95%) в діапазоні довжин хвиль 600-900 нм. Також з результатів видно, коефіцієнт пропускання плівки, що вирощена при тиску азоту 0,6 Па дещо збільшувався в діапазоні довжин хвиль 400-500 нм порівняно іншими зразками.

Найменші результати ширини забороненої зони напилених плівок показав зразок який був вирощений при тиску азоту 0,9 Па і він дорівнює 2,97 еВ. Найбільший результат 3,1 еВ показала плівка вирощена при тиску азоту 0,6 Па та з концентрацією алюмінію 2,55 ат. %.

Отримані плівки потребують подальших досліджень для виявлення типів дефектів та їх концентрацій, впливу подвійного легування ZnO на фотопровідність детекторів на їх основі.

ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. S. Golovynskyi. High transparent and conductive undoped ZnO thin films deposited by reactive ion-beam sputtering / Golovynskyi S, Ievtushenko A, Mamykin S, Dusheiko M, Golovynska I, Bykov O, Olifan O, Myroniuk D, Tkach S, Qu J. // *Vacuum*. -2018. Vol. 153. P. 204–210.
2. A. Ievtushenko. Solar explosive evaporation growth of zno nanostructures / Ievtushenko A, Tkach V, Strelchuk V, Petrosian L, Kolomys O, Kutsay O, Garashchenko V, Olifan O, Korichev S, Lashkarev G, Khranovskyy V. // *Applied sciences*. -2017. Vol. 7, no. 4. P. 383.
3. K. G. Girija. Highly selective H₂S gas sensor based on Cu-doped ZnO nanocrystalline films deposited by RF magnetron sputtering of powder target / Girija K.G, Somasundaram K, Topkar A, Vatsa R.K. // *Journal of Alloys and compounds*. -2016. Vol. 684. P. 15–20.
4. Y.Y. Liu. Analysis of photoluminescence for n-doped and undoped p-type zno thin films fabricated by RF magnetron sputtering method / Liu Y.Y., Jin H.J., Park C.B., Hoang G.C. // *Transactions on electrical and electronic materials*. -2009. Vol. 10, no. 1. P. 24–27.
5. C. H. Park. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective. / Park C. H., Zhang S. B., Wei S.H. // *Physical review B*. -2002. Vol. 66, no. 7.
6. T. Yamamoto. Codoping method for solutions of doping problems in wide-band-gap semiconductors. *Physica status solidi (a)*. -2002. Vol. 193, no. 3. P. 423–433.
7. A. Janotti. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. / A. Janotti. Van de Walle C. G. // *Reports on progress in physics*. -2009. Vol. 72, no. 12. P. 126501.

8. L. A. Kosyachenko. ZnO-based photodetector with internal photocurrent gain / Kosyachenko L.A., Lashkarev G.V., Sklyarchuk V.M., Ievtushenko A.I., Sklyarchuk O.F., Lazorenko V.I., Ulyashin A. // *Physica status solidi (a)*. -2010. Vol. 207, no 8. P. 1972–1977.
9. V. Karpyna. Raman and photoluminescence study of al,n-codoped zno films deposited at oxygen-rich conditions by magnetron sputtering / Karpyna V., Ievtushenko A., Kolomys O., Lytvyn O., Strelchuk V., Tkach V., Starik S., Baturin V., Karpenko O. // *Physica status solidi (b)*. -2020. Vol. 257, no. 6. P. 1900788.
10. Dutta M. N doping and al-n co-doping in sol–gel zno films: studies of their structural, electrical, optical, and photoconductive properties. / Dutta M., Ghosh T., Basak D. // *Journal of electronic materials*. -2009. Vol. 38, no. 11. P. 2335–2342.
11. J. G. Lu. P-type conduction in N–Al co-doped ZnO thin films / Lu J.G., Ye Z.Z., Zhuge F., Zeng Y.J., Zhao B.H., Zhu L.P. // *Applied physics letters*. -2004. Vol. 85, no. 15. P. 3134–3135.
12. Ye Z. Co-doping: an effective strategy for achieving stable p-type ZnO thin films. / Ye Z., He H., Jiang L. // *Nano energy*. -2018. Vol. 52. P. 527–540.
13. J. J. Robbins. Development of tin oxide synthesis by plasma-enhanced chemical vapor deposition / Robbins J.J., Alexander R.T., Bai M., Huang Y.J., Vincent T.L., Wolden C.A. // *Journal of vacuum science & technology A: vacuum, surfaces, and films*. -2001. Vol. 19, no. 6. P. 2762.
14. J. Zhang. A brief review of co-doping / Zhang J., Tse K., Wong M., Zhang Y., Zhu J.. // *Frontiers of physics*. -2016. Vol. 11, no. 6.

15. G. Außendorf. Total polarization of the 185 nm emission line of mercury excited by electron impact / Außendorf G., Jüttemann F., Muktavat K., Sharma L., Srivastava R., Stauffer A.D., Bartschat K., Fursa D.V., Bray I., Hanne G.F.. // *Journal of physics B: atomic, molecular and optical physics*. -2006. Vol. 39, no. 21. P. 4435–4442.
16. Karazhanov S. Z. Hydrogen complexes in Zn deficient ZnO. / Karazhanov S. Z., Marstein E. S., Holt A. // *Journal of applied physics*. -2009. Vol. 105, no. 3. P. 033712.
17. J. G. Lu. Low-resistivity, stable p-type ZnO thin films realized using a Li–N dual-acceptor doping method / Lu J.G., Zhang Y.Z., Ye Z.Z., Zhu L.P., Wang L, Zhao B.H., Liang Q.L. // *Applied physics letters*. -2006. Vol. 88, no. 22. P. 222114.
18. Z.-Z. Ye. Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering / Ye Z.Z., Lu J.G., Chen H.H., Zhang Y.Z., Wang L, Zhao B.H., Huang J.Y. // *Journal of crystal growth*. -2003. Vol. 253, no. 1-4. P. 258–264.
19. Yamamoto T. Codoping for the fabrication of p-type ZnO. *Thin solid films*. -2002. Vol. 420-421. P. 100–106.
20. Lee E.C. P-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO. / Lee E.C., Chang K. J. // *Physica B: condensed matter*. -2006. Vol. 376-377. P. 707–710.
21. S. S. Lin. Mechanism of Na-doped p-type ZnO films: Suppressing Na interstitials by codoping with H and Na of appropriate concentrations / Lin S.S., He H.P., Lu Y.F., Ye Z.Z. // *Journal of applied physics*. -2009. Vol. 106, no. 9. P. 093508.

22. Z. P. Wei. Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes / Wei Z.P., Lu Y.M., Shen D.Z., Zhang Z.Z., Yao B., Li B.H., Zhang J.Y., Zhao D.X., Fan X.W., Tang Z.K. // *Applied physics letters*. -2007. Vol. 90, no. 4. P. 042113.
23. D. C. Look. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy / Look D.C., Reynolds D.C., Litton C.W., Jones R.L., Eason D.B., Cantwell G. // *Applied physics letters*. -2002. Vol. 81, no. 10. P. 1830–1832.
24. H.J. Ko. Doping effects in ZnO layers using Li₃N as a doping source / Ko H.J., Chen Y, Hong S.K., Yao T. // *Journal of crystal growth*. -2003. Vol. 251, no. 1-4. P. 628–632.
25. L. Chen. Realization of p-type ZnO by (nN, Mg) codoping from first-principles / Chen L, Xiong Z, Wan Q, Li D. // *Optical materials*. -2010. Vol. 32, no. 9. P. 1216–1222.
26. X. Tang. Possible approach to fabricate p-type ZnO through the Be–N codoping method: first-principles calculations / Tang X., Deng Y., Wagner D., Yu L., Lü H. // *Solid state communications*. -2012. Vol. 152, no. 1. P. 1–4.
27. A. Chen. Beryllium-Assisted p-type doping for ZnO homojunction light-emitting devices / Chen A., Zhu H., Wu Y., Chen M., Zhu Y., Gui X., Tang Z. // *Advanced functional materials*. -2016. Vol. 26, no. 21. P. 3696–3702.
28. Joseph M. P-Type electrical conduction in zno thin films by ga and N codoping. / Joseph M., Tabata H., Kawai T. // *Japanese journal of applied physics*. -1999. Vol. 38, Part 2, No. 11A. P. L1205–L1207.
29. Wang L. G. Cluster-Doping approach for wide-gap semiconductors: the case of p-type zno. / Wang L. G., Zunger A. // *Physical review letters*. -2003. Vol. 90, no. 25.
30. Liu D.S. Aluminum-nitride codoped zinc oxide films prepared using a radio-frequency magnetron cosputtering system. / Liu D.S., Sheu C.S., Lee C.T. // *Journal of applied physics*. -2007. Vol. 102, no. 3. P. 033516.

31. Cho S. Properties of nitrogen and aluminium-codoped ZnO thin films grown with different nitrogen flow ratios for solar cell applications. *Current applied physics*. -2010. Vol. 10, no. 3. P. S443–S446.
32. X. M. Duan. Codoping of aluminum and gallium with nitrogen in ZnO: a comparative first-principles investigation / Duan X.M., Stampfl C., Bilek M.M., McKenzie DR. // *Physical review B*. -2009. Vol. 79, no. 23.
33. J. G. Lu. Reproducibility and stability of N–Al codoped p-type ZnO thin films / Lu J.G., Zhu L.P., Ye Z.Z., Zhuge F., Zhao B.H., Ma D.W., Wang L., Huang J.Y. // *Journal of materials science*. -2006. Vol. 41, no. 2. P. 467–470.
34. Pathak T. K. Sputtered Al–N codoped p-type transparent ZnO thin films suitable for optoelectronic devices. / Pathak T. K., Kumar V., Purohit L. P. // *Optik*. -2016. Vol. 127, no. 2. P. 603–607.
35. G. D. Yuan. Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin films / Yuan G.D., Ye Z.Z., Zhu L.P., Qian Q., Zhao B.H., Fan R.X., Perkins C.L., Zhang S.B. // *Applied physics letters*. -2005. Vol. 86, no. 20. P. 202106.
36. A. Ievtushenko. X-ray photoelectron spectroscopy study of highly-doped ZnO:Al,N films grown at O-rich conditions / Ievtushenko A., Khyzhun O., Shtepliuk I., Bykov O., Jakiela R., Tkach S., Kuzmenko E., Baturin V., Karpenko O., Olifan O., Lashkarev G.. // *Journal of alloys and compounds*. -2017. Vol. 722. P. 683–689.
37. M. Tului. Zinc oxide targets for magnetron sputtering PVD prepared by plasma spray / Tului M., Bellucci A., Albolino A., Migliozi G. // *Surface and coatings technology*. -2010. Vol. 205, no. 4. P. 1070–1073.
38. Natsume Y. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. / Natsume Y., Sakata H. // *Thin solid films*. -2000. Vol. 372, no. 1-2. P. 30–36.
39. D. A. Boyd. Plasmon-Assisted chemical vapor deposition / Boyd D.A., Greengard L., Brongersma M., El-Naggar M.Y., Goodwin D.G. // *Nano letters*. -2006. Vol. 6, no. 11. P. 2592–2597.

40. J. G. Ma. Method of control of nitrogen content in ZnO films: structural and photoluminescence properties / Ma J.G., Liu Y.C., Mu R., Zhang J.Y., Lu Y.M., Shen D.Z., Fan X.W. // *Journal of vacuum science & technology B: microelectronics and nanometer structures*. -2004. Vol. 22, no. 1. P. 94.
41. Shakti N. Structural and optical properties of sol-gel prepared zno thin film. / Shakti N., Gupta P. S. // *Applied physics research*. -2010. Vol. 2, no. 1.
42. S. Park. Transparent p-type conducting BaCu₂S₂ films / Shakti N., Gupta P.S. // *Applied physics letters*. -2002. Vol. 80, no. 23. P. 4393–4394.
43. S. Elamal Bouzit. Temperature annealing effect on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method / Elamal Bouzit S., Bourial A., Elhichou A., Almaggoussi A. // *MATEC web of conferences*. -2013. Vol. 5. P. 04007.
44. Robbins J. J. High mobility oxides: engineered structures to overcome intrinsic performance limitations of transparent conducting oxides. / Robbins J. J., Wolden C. A. // *Applied physics letters*. -2003. Vol. 83, no. 19. P. 3933–3935.
45. S. Bose. Elaboration of high-transparency ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis with fast growth rate / Bose S., Chevallier C., Ould Saad Hamady S., Horwat D., Pierson J.F., Boulet P., Gries T., Aubert T., Fressengeas N. // *Superlattices and microstructures*. -2021. Vol. 156. P. 106945.
46. K. W. Johnson. Atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide and aluminum zinc oxide / Johnson K.W., Guruvenket S., Sailer R.A., Ahrenkiel S.P., Schulz D.L. // *Thin solid films*. -2013. Vol. 548. P. 210–219.
47. Waugh M. R. Zinc oxide thin films grown by aerosol assisted CVD. / Waugh M. R., Hyett G., Parkin I. P. // *Chemical vapor deposition*. -2008. Vol. 14, no. 11-12. P. 366–372.
48. C. Feng. First-principle calculation of the electronic structures and optical properties of the metallic and nonmetallic elements-doped ZnO on the basis of

photocatalysis / Feng C., Chen Z., Li W., Zhang F., Li X., Xu L., Sun M. // *Physica B: condensed matter*. -2019. Vol. 555. P. 53–60.

49. G. Demircan. Effects of spin coating parameters on stress, electrical and optical properties of multilayer ZnO thin film prepared by sol–gel / Demircan G., Gurses E.F., Acikgoz A., Yalcin S., Aktas B. // *Molecular crystals and liquid crystals*. -2020. Vol. 709, no. 1. P. 61–69.

50. Natsume Y. Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealed in H₂ after fabrication by sol–gel process. / Natsume Y., Sakata H. // *Materials chemistry and physics*. -2003. Vol. 78, no. 1. P. 170–176.

51. Tang W. Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process. / Tang W., Cameron D. C. // *Thin solid films*. -1994. Vol. 238, no. 1. P. 83–87.

52. H. Li. Zinc oxide films prepared by sol–gel method / H. Li et al. // *Journal of crystal growth*. -2005. Vol. 275, no. 1-2. P. e943-e946.

53. Van de Pol F. C. M., R.f. planar magnetron sputtered ZnO films I: structural properties. / Van de Pol F. C. M., Blom F. R., Popma T. J. A. // *Thin solid films*. -1991. Vol. 204, no. 2. P. 349–364.

54. Young R. T. Electrical and structural characteristics of laser-induced epitaxial layers in silicon. / Young R. T., Narayan J., Wood R. F. // *Applied physics letters*. -1979. Vol. 35, no. 6. P. 447–449.

55. P. F. Carcia. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering / Carcia P.F., McLean R.S., Reilly M.H., Nunes G. // *Applied physics letters*. -2003. Vol. 82, no. 7. P. 1117–1119.

56. Gao W. ZnO thin films produced by magnetron sputtering. / Gao W., Li Z. // *Ceramics international*. 2004. Vol. 30, no. 7. P. 1155–1159.

57. Ievtushenko A. I. High quality ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering using layer by layer growth method / Ievtushenko, A. I., Karpyna, V. A., Lazorenko, V. I., Lashkarev, G. V., Khranovskyy, V. D.,

Baturin, V. A., Karpenko, O. Y., Lunika, M. M., Avramenko, K. A., Strelchuk, V. V., Kutsay, O. M. // *Thin solid films*. 2010. Vol. 518, no. 16. P. 4529–4532.

58. Patterson A. L. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical Review*. 1939. Vol. 56, no. 10. P. 978–982.

59. You Q. Blue shift in absorption edge and widening of band gap of ZnO by Al doping and Al–N co-doping / You, Q., Cai, H., Hu, Z., Liang, P., Prucnal, S., Zhou, S., Sun, J., Xu, N., & Wu, J. // *Ceramics international*. 2004. Vol. 30, no. 7. P. 1155–1159.

60. Song, C. Evidence of structural defect enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO / Song, C., Pan, S. N., Liu, X. J., Li, X. W., Zeng, F., Yan, W. S., He, B., & Pan, F. // *Journal of physics: condensed matter*. 2007. Vol. 19, no. 17. P. 176229.