

УДК 535.39

DOI: 10.31891/2219-9365-2021-67-1-13

КАШУБА А. І., СЕМКІВ І. В.,  
ПЕТРУСЬ Р. Ю., КАШУБА Н. Ю., УКРАЇНЕЦЬ Н. А.  
Національний університет «Львівська політехніка»

## ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ АЛЮМІНІЄМ НА КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ

Представлені результати досліджень дисперсії параметрів та оптичних функцій для тонкої плівки оксиду цинку легованого алюмінієм. Осадження тонких плівок ZnO, легованих Al (2,5 мас. %), виконувалось методом високочастотного магнетронним напылення. Тонка плівка ZnO:Al кристалізується в гексагональній структурі (тип структури - ZnO, просторова група  $P6_3mc$  (No. 186), з параметрами елементарної комірки  $a = 3.226(2) \text{ \AA}$  і  $c = 5.155(6) \text{ \AA}$  ( $V = 46.49(6) \text{ \AA}^3$ ). Спектри оптичного пропускання (300–2500 нм) показали, що тонка плівка ZnO:Al має високу оптичну якість, а значення величини оптичної ширини забороненої зони (3,26 eV) є дуже близьким до нелегованих зразків. Встановлено спектральну поведінку оптичних функцій: показника заломлення, коефіцієнта екстинкції, показника поглинання, діелектричних функцій та оптичної провідності. Встановлено значення енергії Урбаха та залежність сили осцилятора від ширини оптичної забороненої зони та концентрація легуючого елемента. Спостерігається збільшення енергії Урбаха для легованої Al тонкої плівки ZnO порівняно з нелегованою. Для досліджуваної тонкої плівки виявлено майже подвійне збільшення значення сили оптичного осцилятора в порівнянні із нелегованими зразками. Вплив легування алюмінієм тонких плівок ZnO на динаміку зміни оптичної рухливості, оптичного опору та часу релаксації встановлено вперше для досліджуваної сполуки. Також, визначається значення плазмової частоти та її кореляція з концентрацією носіїв. Легування тонких плівок ZnO алюмінієм призводить до збільшення оптичної рухливості, часу релаксації та плазмової частоти, що було виявлено порівнянням з відомими даними для нелегованих тонких плівок ZnO. Виявлені оптичні властивості досліджуваної тонкої плівки вказують на перспективи її практичного використання як матеріалу для оптоелектронних пристроїв.

Ключові слова: тонкі плівки, поглинання, дисперсія, показник заломлення, пропускання, оптичні функції, час релаксації.

A. KASHUBA, I. SEMKIV,  
R. PETRUS, N. KASHUBA, N. UKRAINETZ  
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

## INFLUENCE OF THE ALUMINUM DOPING ON THE KINETIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE THIN FILMS

The results of the dispersion of optical functions and optical constants studies for zinc oxide thin film doped with aluminum are presented. The deposition of Al-doped ZnO (2.5 wt. %) thin films are performed by magnetron sputtering. Al-doped ZnO thin film crystallizes in hexagonal structure (structure type - ZnO, space group  $P6_3mc$  (No. 186), with the unit-cell dimensions  $a = 3.226(2) \text{ \AA}$  and  $c = 5.155(6) \text{ \AA}$  ( $V = 46.49(6) \text{ \AA}^3$ ). Optical transmittance spectra (300–2500 nm) showed that the Al-doped ZnO thin film is of high optical quality and value of optical bandgap (3.26 eV) is very close to undoped samples. The study of optical functions is performed on the basis of the experimentally measured transmission spectrum using the bypass method. The spectral behavior of optical functions: refractive index, extinction coefficient, absorption index, dielectric functions and optical conductivity are established. The value of Urbach's energy and the dependence of oscillator strength on the size of the bandgap and the concentration of doping element are determined. Observed is the increase of the Urbach's energy for Al-doped ZnO thin film in comparison to the undoped ones. The almost double increase of the optical oscillator strength value has been revealed for the thin film studied. The influence of aluminum doping on the dynamic change of optical mobility, optical resistance and relaxation time is established for the first time for studied compound. Also, the value of the plasma frequency is determined and its correlation with the carrier density is defined. The doping of ZnO thin films with aluminum leads to the increase of the optical mobility, relaxation time and plasma frequency that was revealed by comparison with reference data for the undoped ZnO. Due to good optical properties, this thin film is good candidates as materials for optoelectronic devices.

Keywords: thin films, absorption, dispersion, refractive index, transmission, optical function, relaxation time.

**Постановка задачі.** Оксид цинку (ZnO) широко використовується у багатьох оптоелектронних пристроях, таких як варистори, біосенсори, газові датчики, прозорі електроди тощо [1]–[8]. ZnO є перспективним матеріалом завдяки широкій забороненій щільності прямо зонного типу (3,37 eV для монокристалу) при кімнатній температурі та високій енергії зв'язування екситону (60 meV), що дозволяє використовувати його в ультрафіолетовій області [9, 10]. При відносно низькій температурі осадження [11, 12] плівки ZnO можна проводити за допомогою різноманітних методів, таких як високочастотне (ВЧ) магнетронне осадження, розпилювальний піроліз, спінове покриття, осадження парів органічними хімічними засобами та імпульсне лазерне нанесення [5–7, 11–23]. ZnO зазвичай легують елементами III групи, такими як B, Ga, In або Al, щоб поліпшити та розвинути оптичну проникність та пропускну здатність оптичної енергії тонких плівок ZnO шляхом зміни його електричних, оптичних та інших властивостей. Концентрація легування Al відіграла важливу роль у збільшенні прозорості та зсуві оптичного зазору тонких плівок ZnO.

Легування тонкими плівками оксиду цинку призводить до різних змін фізичних властивостей. У більшості випадків легування тонких плівок призводить до збільшення величини оптичної ширини забороненої зони [13–15, 17–24], спричиненого впливом ефекту Бурштейна–Мосса [22–24] та збільшенням дефектів [23] (Zn, O вакансії). У ряді досліджень [25–28] легування різними хімічними елементами призводить до зменшення ширини зазору або величина зазору залишається майже незалежною від легування.

Як наслідок, фізичні властивості тонких плівок оксиду цинку можуть залежати від методу осадження, або легуючого хімічного елемента. Оскільки одним із переважних застосувань тонких плівок оксиду цинку є сонячна енергія (ZnO як провідний матеріал) та газові датчики, важливо знати поведінку оптичних функцій та оптичних констант (включаючи оптичну рухливість, час релаксації та оптичний опір).

В даному дослідженні було обрано зразок оксиду цинку легованого алюмінієм (2,5 мас.%). В даний час відсутні довідкові дані про основні оптичні параметри (оптична рухливість, час релаксації, оптичний опір) тонких плівок ZnO:Al, отриманих методом ВЧ магнетронного осадження.

**Попередні роботи.** Останні дослідження тонкої плівки ZnO, легованої 1 мас. % атомів Ga або Al та отримані методом магнетронного розпилення, виявили суттєву різницю між їх електричними та оптимальними властивостями [24]. Спостерігається, подібного до металів, температурна поведінка опору і збільшення оптичної ширини забороненої зони до 3,63 eV порівняно з чистою плівкою ZnO (3,21 eV). Ці параметри вказують на те, що атоми Ga є замісними домішками в плівці ZnO. У той же час плівка ZnO:Al поводить як напівпровідник і демонструє незначне збільшення оптичної ширини забороненої зони (3,25 eV) порівняно з чистою плівкою ZnO. Очікується, що домішки Al та Ga поведуться як домішки заміщення в матриці ZnO, оскільки вони мають подібну електронну структуру рівнів валентності. Автори пояснюють таку різну поведінку легованих плівок тенденцією катіонів Al і Ga займати різні позиції в матриці ZnO. Натомість результати розрахунків *ab initio* та експериментальних досліджень [25] показали, що незначне збільшення зазору в оксиді цинку, легованому Al, може бути спричинене вакансіями Zn.

У роботі [26] представлені результати дослідження впливу морфології поверхні на оптико-спектральні та електричні властивості тонких плівок ZnO з різними концентраціями легування індієм, алюмінієм та галієм, нанесеними на скляні підкладки. Для ZnO:Al плівки з концентрацією домішок від 0,3 до 1,4 мас.% значення смуги пропускання збільшується з 3,49 до 3,46 eV відповідно. Автори вважають, що збільшення величини оптичного зазору до допінгу атомами Al викликане ефектом Бурштейна–Мосса.

Враховуючи зазначену аргументацію, спостерігається незначна розбіжність в поведінці та інтерпретації експериментальних та/або теоретичних результатів оптичних досліджень ZnO:Al.

Метою даної роботи є дослідження структурних та оптичних властивостей легованих Al тонких плівок ZnO (ZnO:Al), приготованих на скляних підкладках методом ВЧ магнетронного осадження. Спектри пропускання у видимій та ближній інфрачервоній областях вивчаються при кімнатній температурі. На основі цих результатів розраховуються основні оптичні параметри та значення показника заломлення. Середня товщина тонкої плівки ZnO:Al розраховується за оптичними спектрами пропускання.

**Основна частина. Експериментальні дослідження.** Тонкі плівки ZnO:Al осаджували на скляні підкладки розміром  $16 \times 8 \times 1,1$  мм<sup>3</sup> методом ВЧ магнетронного розпилення (~13,6 МГц) за допомогою вакуумної станції ВУП-5М (Selmi, Україна) [27]–[29]. В якості мішені використовували диск із спеченого порошку ZnO (чистота – 99,99 %) з домішкою Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,5 мас.%). Відстань мішень–підкладка становила 60 мм. Початок і кінець процесу розпилення контролювалися за допомогою рухомої заслінки.

Перед процесом осадження камеру відкачували. Тиск газу всередині камери під час розпилення плівки становив  $4 \times 10^{-4}$  Па. Даних умов можна досягнути при використанні петролейного ефіру (5Ф4Е) як дифузійної рідини у вакуумному насосі, який має низький тиск пари  $9 \times 10^{-7}$  Па.

Потужність ВЧ-магнетрона підтримувалась на рівні 30 Вт, а температура підкладки ~373 К. Високотемпературний вольфрамовий нагрівач потужністю 300 Вт використовувався для нагрівання підкладок. Температуру контролювали за допомогою ПІД-регулятора, що забезпечує регулювання швидкості нагрівання, охолодження та умови осадження.

Фазовий аналіз та уточнення кристалічної структури досліджували за даними рентгенівської дифракції (XRD), отриманими на дифрактометрі DRON-2.0M при кімнатній температурі з випромінюванням  $K\alpha$ -Fe ( $\lambda = 1,936087$  Å).

Морфологію поверхні отриманих плівок ZnO:Al вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM 6700F (SEM-EDS). Спектральні залежності оптичного пропускання отриманих зразків вимірювали у видимій та ближній інфрачервоній областях (300–2500 нм) при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Shimadzu UV-3600 [30].

Кристалічна структура плівок ZnO:Al була визначена на основі результатів XRD (див. рис. 1). Піки XRD були виявлені при 40,9, 44,25, 46,75 та 73,6 що відповідають індексам (100), (002), (101) та (110) ZnO, які вказують на формування гексагональної структури вюрциту. Як результат, тонка плівка ZnO:Al кристалізується в гексагональній структурі (структури тип – ZnO, просторова група  $P6_3mc$  (№ 186), з параметрами елементарної комірки  $a = 3,226(2)$  Å і  $c = 5,155(6)$  Å ( $V = 46,49(6)$  Å<sup>3</sup>). Детальний аналіз положень експериментальних рефлексів та їх інтенсивності порівняно з теоретичними піками показав дуже сильну

переважну орієнтацію зерен фази ZnO у синтезованій плівці (текстурі). Порівняно невеликі аномальні рефлекси від площини з (10z) та (20z)  $hkl$  індексами Міллера також спостерігаються.

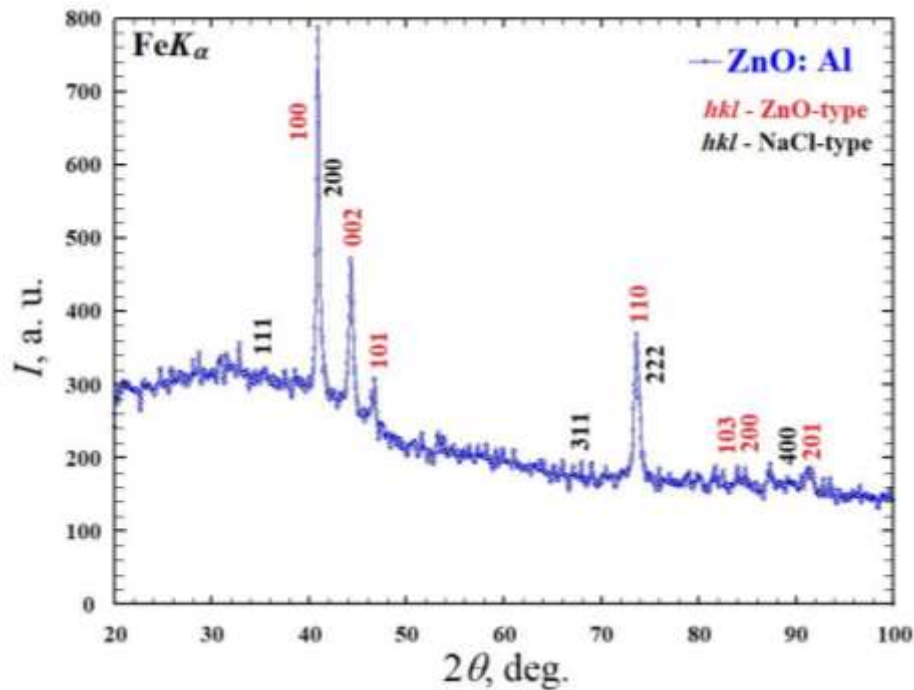


Рис. 1. XRD картина тонких плівок ZnO:Al

Жодних додаткових піків (за допомогою XRD аналізу), що належать до інших оксидів, виявити не вдалось, що свідчить про утворення чистої однофазної сполуки з структурним типом ZnO, а також про те, що Al добре інтегрований у решітку ZnO.

Розмір кристалітів ( $D$ ) оцінювали на основі розширення піків за допомогою рівняння Шеррера [31]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівських променів,  $B$  – ширина піку на половині максимуму (FWHM), а  $\theta$  – кут Бреґа.

Деформація ( $\epsilon$ ) та щільність дислокації ( $\delta$ ) були розраховані з використанням наступних співвідношень [32]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta}{4}. \quad (3)$$

Орієнтація зерен визначається з використанням коефіцієнта текстури  $TC(hkl)$  [15]:

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{n \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}} \quad (4)$$

де  $I(hkl)$  – виміряна відносна інтенсивність площини ( $hkl$ ),  $I_0(hkl)$  – стандартна інтенсивність площини ( $hkl$ ), взята з даних JCPDS (карта даних JCPDS 36-1451), а  $n$  – кількість дифракційних піків. Збільшення коефіцієнта текстури ( $TC(hkl) > 1$ ) показує переважну орієнтацію кристалітів вздовж площини (100).

Параметри, отримані в результаті дифракції рентгенівських променів, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні структурні параметри плівки ZnO:Al

Структурний тип	ZnO
Просторова група	$P6_3mc$
Параметри елементарної комірки	$a = 3.226(2) \text{ \AA}$
	$c = 5.155(6) \text{ \AA}$
	$V = 46.49(6) \text{ \AA}^3$
$D, \text{ nm}$	$44.29 \pm 6.87$
$\delta, \text{ nm}^{-2}$	0.00051
$\varepsilon$	$0.10 \pm 0.01$
$TC_{(hkl)}$	1.79
$d, \text{ nm}$	454.83

Морфологія поверхні синтезованих плівок наведена на рис. 2. Поверхню плівки промивали ацетоном перед дослідженням морфології. Слід зазначити, що утворення зерен нечасте. Було виявлено кристаліти у вигляді пластинок, які, найчастіше, мають регулярну форму.

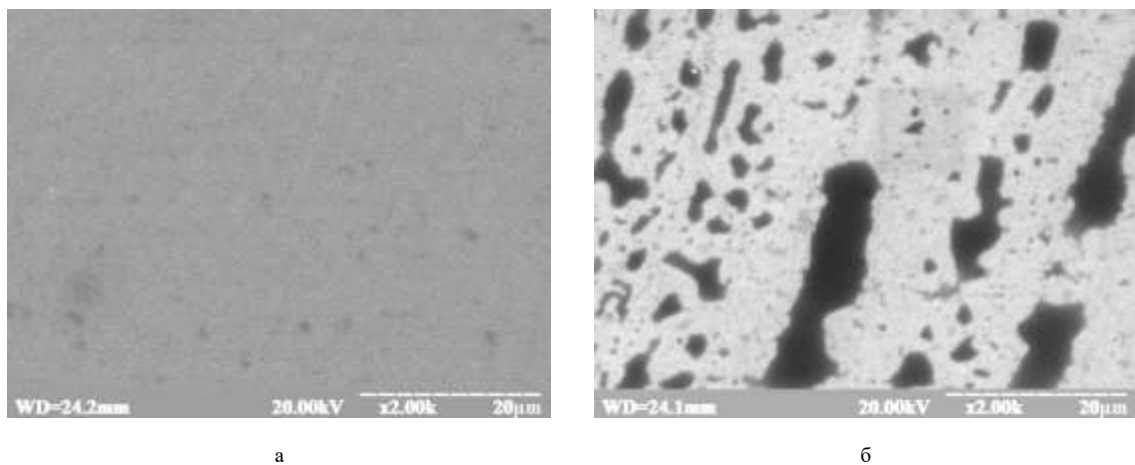


Рис. 2. Морфологія поверхні плівок ZnO:Al (а – COMPO-, б – TOPO-режим)

Енергетично-дисперсійний рентгенівський аналіз (EDX) використано в якості аналізу хімічного складу матеріалів. Аналіз EDX тонкої плівки ZnO:Al показаний на рис. 3. Спектри показують, що тонка плівка утворюється з потрібних елементів. Наявність Si і Ca у зразку можна пояснити скляною підкладкою.

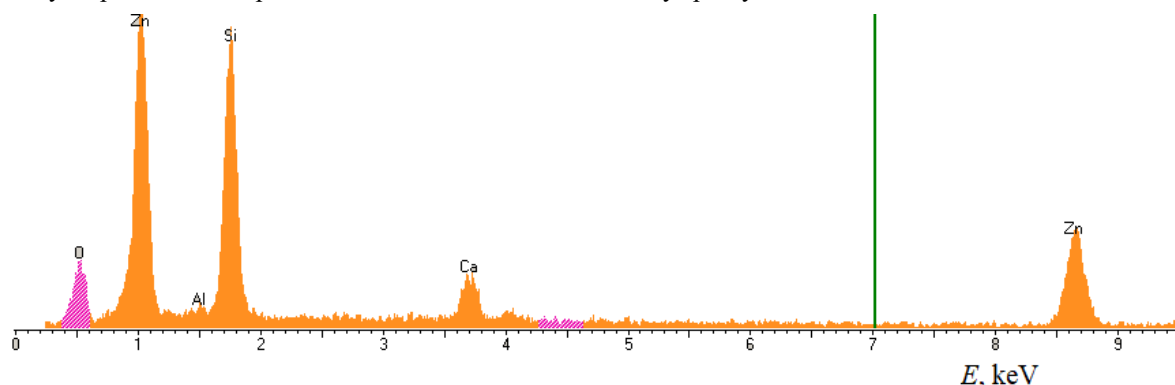


Рис. 3. Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад плівки ZnO:Al

Спектри пропускання  $T(\lambda)$  плівок ZnO:Al (див. рис. 4) характеризуються яскраво вираженим краєм основного поглинання. Інтегральну величину плівки ZnO:Al оцінювали наступним чином:

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T \cdot d\lambda \quad (5)$$

де  $\tilde{T}$  – інтегральна величина пропускання в діапазоні  $a-b$  (див. рис. 4). Отримане значення інтегральна величина пропускання становить 77,78 % ( $a = 300 \text{ nm}$ ,  $b = 2500 \text{ nm}$ ).

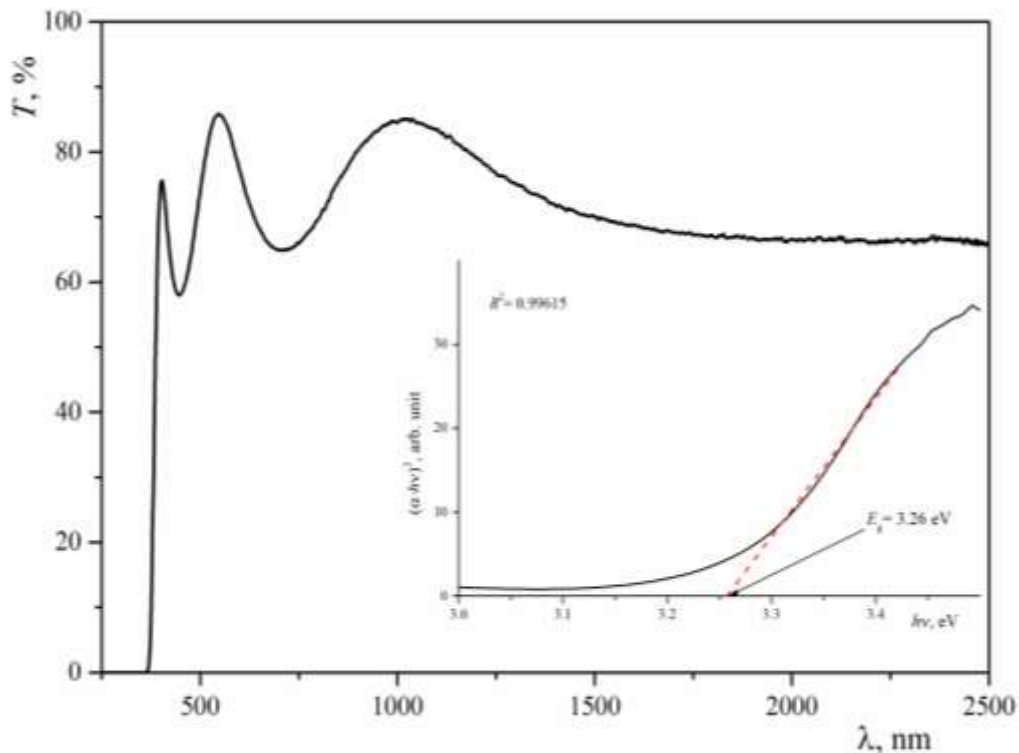


Рис. 4. Спектр оптичного пропускання тонкої плівки ZnO:Al при кімнатній температурі.  
Вставка: коефіцієнт поглинання  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ .  $R^2$  – коефіцієнт детермінації

Спектри пропускання також характеризуються наявністю інтерференційних максимумів та мінімумів, що свідчить про досконалість отриманих плівок. Наявність спостережуваних максимумів та мінімумів дозволяє визначити товщину плівки.

Для визначення товщини досліджуваних плівок було використано рівняння:

$$d = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot (n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)} \quad (6)$$

де,  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  – довжини хвиль, що відповідають сусіднім екстремумам у спектрі пропускання, а  $M=1$  для двох сусідніх екстремумів одного типу (max–max, min–min) та  $M=0,5$  для двох сусідніх екстремумів протилежних типів (max–min, min–max) [28]. Товщина плівки ZnO:Al, обчислена з використанням рівняння (6) становить 454,83 нм.

Для встановлення величини оптичної ширини забороненої зони було використано координати Тауца. З графіку залежності  $(\alpha \cdot hv)^2$  від  $hv$  ( $\alpha$  – коефіцієнт поглинання, а  $hv$  – енергія фотона) можна отримати значення оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  шляхом екстраполяції лінійної частини ділянки на вісь енергії фотона (рис. 4), а також ідентифікувати її як прямо зонний перехід. Значення оптичної ширини забороненої зони плівки ZnO:Al становить  $E_g = 3,26$  eV. Дане значення ( $E_g$ ) добре узгоджується із відомими літературними відомостями [7, 8, 33–35].

Порівняння отриманих результатів з відомими літературними даними [24] дозволяє встановити суттєву кореляцію отриманих результатів, а саме, в роботі [24] авторами тонкі плівки ZnO:Al були отримані методом магнетронним розпиленням (аналогічний метод був використаний у цій роботі). Значення оптичної ширини забороненої зони тонкої плівки ZnO та легованої Al плівки оцінюється як 3,21 eV та 3,25 eV, відповідно.

Як зазначалося вище та в [24]–[26], це явище пояснюється впливом ефекту Бурштейна–Мосса ( $\Delta E_g = E_g(\text{ZnO:Al}) - E_g(\text{ZnO}) = 0,05 \text{ eV}$ ).

Значення показника заломлення  $n$  тісно пов'язане з електронними властивостями та шириною забороненої зони. Багато емпіричних зв'язків між показником заломлення  $n$  та шириною забороненої зони було запропоновано раніше [36–44].

Відповідно до співвідношення Tripathy [44], показник заломлення напівпровідника з шириною забороненої зони  $E_g$  визначається як:

$$n = n_0[1 + \alpha e^{-\beta E_g}] \quad (7)$$

де  $n_0 = 1,73$ ,  $\alpha = 1,9017$  та  $\beta = 0,539$  (eV)<sup>-1</sup> є постійними параметрами для певних діапазонів температури та тиску.

Визначення показника заломлення з використанням даного співвідношення задовільно корелює з відповідними експериментальними залежностями для напівпровідників з шириною забороненої зони в діапазоні  $0 < E_g < 5$  eV. Деякі інші емпіричні співвідношення, відомі з літератури: Moss [36], Ravindra [38] та Herve–Vandamme (HV):

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV}, \quad (8)$$

$$n = 4.084 - 0.62 E_g, \quad (9)$$

$$n^2 = 1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (10)$$

де  $A$  – енергія іонізації водню 13,6 eV, а  $B = 3,47$  eV – постійний параметр, який вважається різницею між енергією ультрафіолетового резонансу та шириною забороненої зони.

Розраховані значення  $n$  за допомогою різних моделей подано в таблиці 2. На основі значень  $n$ , розрахованих за різними співвідношеннями, також розраховуємо високочастотну діелектричну константа ( $\epsilon_\infty = n^2$ ).

Таблиця 2

**Показник заломлення  $n$  і високочастотна діелектрична константа  $\epsilon_\infty$   
для тонкої плівки ZnO:Al визначена із використанням співвідношень (7)–(10)**

Модель	Tripathy (7)	Moss (8)	Ravindra (9)	HV (10)
$n$	2.02	2.32	2.06	2.25
$\epsilon_\infty$	4.08	5.38	4.24	5.06

Плівка ZnO, легована Al (приблизно 2 % мас. Al), наносилася на підкладку із натрієво-вапняного скла за допомогою ВЧ-магнетронного осадження в роботі [33]. Її автори зазначають, що показник заломлення отриманої плівки становить 2,2450. Порівнюючи отримані результати (див. табл. 2) з літературними відомостями [33], можна припустити, що відношення HV найбільш точно дозволяє встановити значення показника заломлення.

Спектральна залежність  $\alpha(h\nu)$  біля краю смуги виявляє експоненціальну залежність від енергії фотона і слідує емпіричній формулі Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (11)$$

де  $E_u$  – енергія Урбаха. Визначити параметри  $\alpha$  та  $E_u$  можна за експериментальною залежністю  $\alpha(h\nu)$  (див. рис. 5).

Значення енергії Урбаха  $E_u$  залежить від структурного розладу та температури матеріалу. Залежність цієї енергії від температури формується взаємодією електрона/екситонів з оптичними фононами [45].

Виявлено, що енергія Урбаха досліджених плівок ZnO:Al зростає із збільшенням вмісту алюмінію (див. табл. 3), що може бути спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих енергетичних станів тонких плівок. Ця залежність може виникати внаслідок випадкових коливань внутрішніх полів, пов'язаних із структурними розладами у багатьох аморфних матеріалах. Експоненціальна залежність коефіцієнта оптичного поглинання від енергії фотонів може виникати внаслідок електронних переходів між локалізованими станами [46]. У багатьох випадках щільність станів верхньої валентності та нижньої зони провідності матеріалів залежить експоненційно від енергії в області найменшої ширини забороненої зони, що узгоджується з теорією Тауца.

Оптичні властивості тонких плівок (показник заломлення  $n(\lambda)$ , коефіцієнт поглинання  $\alpha(\lambda)$ , коефіцієнт екстинкції  $k(\lambda)$ , діелектричні функції  $\epsilon(\lambda)$ , оптична провідність  $\sigma(\lambda)$  і товщину  $d$ ) можна легко оцінити за результатами вимірювань спектру пропускання із використанням методу обвідних [46–48].

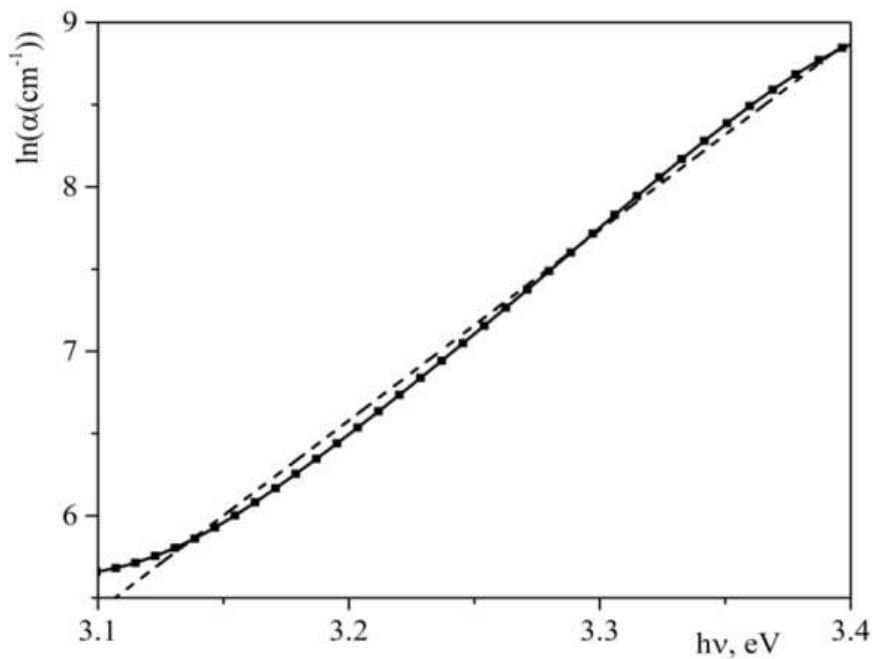


Рис. 5. Коефіцієнт оптичного поглинання  $\alpha$  тонкої плівки ZnO:Al при кімнатній температурі

Таблиця 3

Порівняльний аналіз оптичних параметрів встановлених з спектрів оптичного пропускання  
для чистих та легованих тонких плівок оксиду цинку.

Зразок	Метод осадження	$d$ , nm	$T_{\text{average}}$ , %	$E_g$ , eV	$E_u$ , meV	Джерело
ZnO:Al (2.5 wt.%)	ВЧ	455	77.78	3.26	86.32	Ця стаття
ZnO:Al	Спрей-піроліз	–	$\geq 80$ %	3.30	91	[49]
ZnO:Cu	Спрей-піроліз	–	$\geq 70$ %	3.27	98	[49]
ZnO:Sn	Спрей-піроліз	–	$\geq 80$ %	3.28	101	[49]
ZnO	Золь-гель	–	$\sim 90$	3.29	367	[45]
ZnO:In (1.0 %)	Золь-гель	–	$\sim 90$	3.26	390	[45]
ZnO	Покриття	–	$\geq 80$ %	3.288	–	[50]
ZnO:Fe-Ni (2 %)	Покриття	–	$\geq 80$ %	3.258	–	[50]
ZnO (1:1)	Золь-гелевий метод спінового покриття	–	$\geq 85$ %	3.37	–	[51]
ZnO (0 kGy)	ВЧ	134	–	3.26	116.71	[52]
ZnO	Спрей-піроліз	210	–	3	$\sim 730$	[53]
ZnO:Sn (4 at.%)	Спрей-піроліз	223	–	3.25	$\sim 200$	[53]
ZnO:Mn (4 at.%)	Спрей-піроліз	192	–	3.17	$\sim 210$	[53]
ZnO:Al (4 at.%)	Спрей-піроліз	178	–	3.08	$\sim 400$	[53]
ZnO	Золь-гель	–	$\sim 85$ %	3.36	255	[54]
ZnO:Mg (6 wt.%)	Золь-гель	–	$\sim 85$ %	3.73	307	[54]
ZnO	Спрей-пневматичний метод	149.65	$\sim 80$ %	3.26	92	[55]
ZnO:NiO (3 %)	Спрей-пневматичний метод	101.4	$\sim 80$ %	3.28	91	[55]
ZnO	Спрей-піроліз	$\sim 400$	60–70%	$\sim 3.27$	23.34	[56]
ZnO:Ni (5 at.%)	Спрей-піроліз	$\sim 400$	60–70%	$\sim 3.27$	$\sim 120$	[56]

Цей метод застосовується у випадку слабпоглинаючого зразка з цілком прозорою підкладкою, яка набагато товстіша за досліджуваний зразок. Саме такі умови реалізовано в цій роботі. Обвідні  $T_{\text{max}}(\lambda)$  і  $T_{\text{min}}(\lambda)$  можна отримати за допомогою параболічних екстраполяцій експериментально визначених точок, які збігаються з місцем розташування максимумів та мінімумів інтерференційної картини (див. рис. 6).

Показник заломлення  $n(\lambda)$  плівки ZnO:Al можна розрахувати за допомогою наступних співвідношень:

$$n = \sqrt{N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}} \quad (12)$$

$$N = 2n_s \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{T_{\text{max}} T_{\text{min}}} + \frac{2n_s^2 + 1}{2}$$

де  $n_s$  – показник заломлення підкладки (визначається з рівняння (13)).

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (13)$$

$T_s$  – коефіцієнт пропускання підкладки в області прозорості.

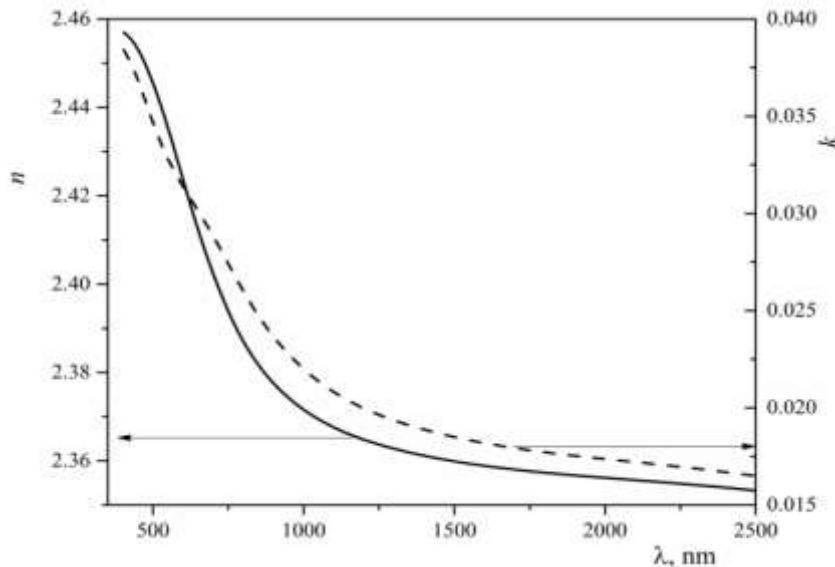


Рис. 6. Показник заломлення  $n(\lambda)$  та коефіцієнт екстинкції  $k(\lambda)$  плівки ZnO:Al при кімнатній температурі

Розрахований показник заломлення  $n$  дослідженої плівки зменшується із збільшенням довжини хвилі  $\lambda$ . Дисперсія  $n(\lambda)$  є нормальною і може бути добре апроксимована моделлю одиночного осцилятора. На рис. 7 і 8, штрихові прямі лінії є функціями лінійної апроксимації дисперсій показника заломлення, що відповідають моделі одиночного осцилятора у формі, запропонованій Wemple і Di Domenico (14) [57].

$$n(h\nu)^2 - 1 \cong \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \quad (14)$$

де  $E_0$  – енергія одиночного осцилятора,  $E_d$  – енергія дисперсії,  $h\nu$  – енергія фотона.

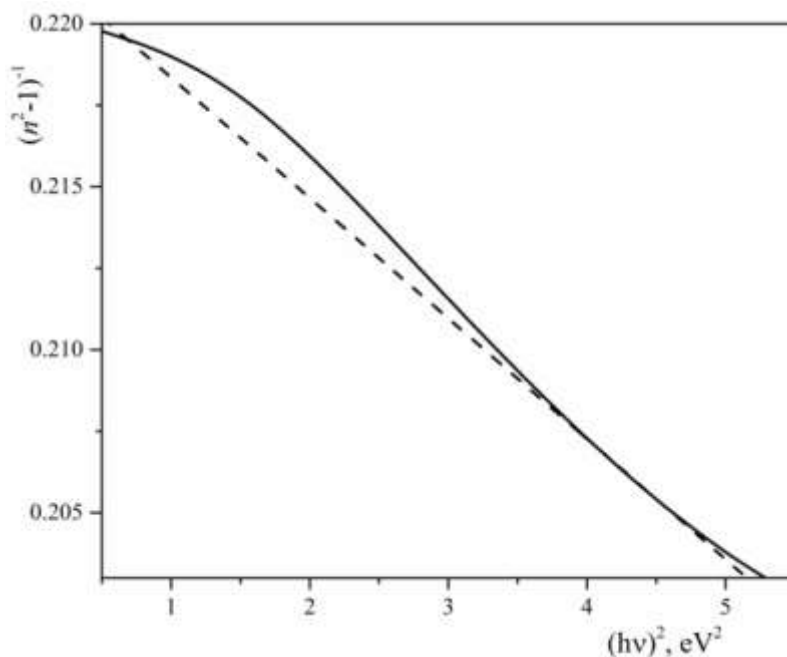


Рис. 7. Графік залежності  $(n^2 - 1)^{-1} \sim (h\nu)^2$



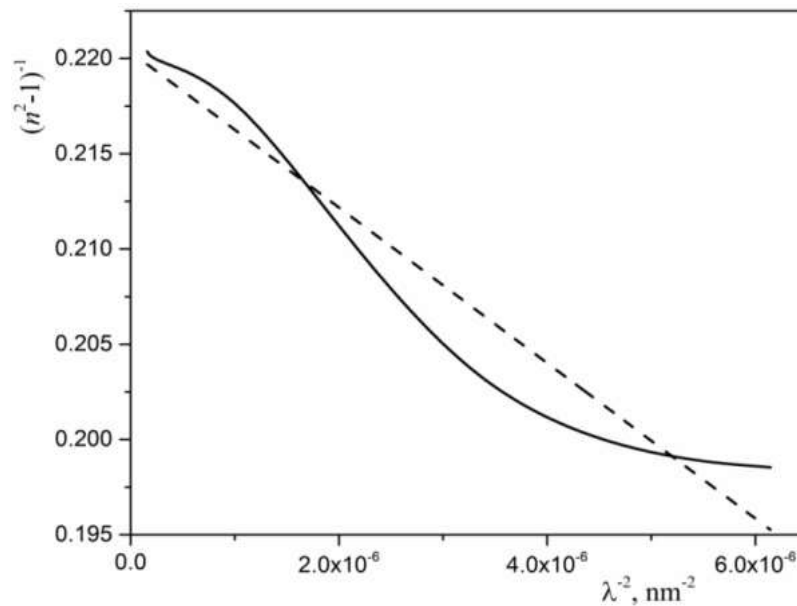


Рис. 8. Графік залежності  $(n^2 - 1)^{-1} \sim \lambda^{-2}$

Обидва параметри  $E_0$  та  $E_d$ , можна отримати з параметрів згаданої вище лінійної апроксимації  $(n^2 - 1)^{-1} \sim (h\nu)^2$  залежності (14). Значення цих параметрів подано в таблиці 4.

Таблиця 4

Параметри апроксимації спектральної залежності показника заломлення плівок ZnO

Зразок	Метод осадження	$E_0$ , eV	$E_d$ , eV	$n_0$	$M_{-1}$	$M_{-3}$ , eV <sup>-2</sup>	$f$	$\lambda_0$ , nm	$S_0$ , nm <sup>-2</sup>	Джерело
ZnO:Al (2.5 wt.%)	ВЧ	4.48	20.24	2.35	4.52	0.23	90.68	136.1	$2.5 \cdot 10^{-4}$	Дана робота
ZnO	Золь-гель	6.62	5.36	1.35	0.89	0.020	35.48	285	$1.06 \cdot 10^{-5}$	[45]
ZnO:In (1.0 %)	Золь-гель	6.80	8.56	1.50	0.81	0.017	58.20	305	$1.34 \cdot 10^{-5}$	[45]

Показник заломлення  $n_0 = n(h\nu = 0)$  можна визначити, використовуючи співвідношення  $n_0 = \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_0}}$ .

Значення  $n_0$  зазвичай збільшується при легуванні оксиду цинку алюмінієм (див. табл. 4), що можна пояснити різними розмірами атомів при внесенні Al у структуру ZnO [58].

Моменти  $M_{-1}$  та  $M_{-3}$  оптичних спектрів можна отримати з наступних співвідношень [46]:

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}}, E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}}. \quad (15)$$

Отримані значення наведені в таблиці 4. Крім того, сила осцилятора ( $f$ ) виражається згідно з Wemple та DiDomenico за наступною формулою [45]:

$$f = E_0 E_d \quad (16)$$

Легування алюмінієм плівку ZnO (ZnO:Al, 2,5 мас.%) призводить до збільшення значення сили осцилятора з 35,48 (ZnO [45]) до 90,68 eV<sup>2</sup> (див. табл. 4). Подібні коливання сили осцилятора для легованих тонких плівок спостерігались в інших дослідженнях [46], але чіткого розуміння такої поведінки сили осцилятора досі немає.

Показник заломлення  $n(\lambda)$  в області прозорості може бути апроксимований, також, за допомогою рівняння Зельмеєра:

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2}{S_0 \lambda_0^2} \quad (17)$$

де  $S_0$  – середня сила осцилятора, а  $\lambda_0$  – середня довжина хвилі міжзонного осцилятора.

Коли графік залежності  $(n^2-1)^{-1}$  від  $\lambda^{-2}$  апроксимувати прямою лінією, тоді значення  $S_0$  і  $\lambda_0$  можна визначити із співвідношення (17) та таблиці 4.

Відомо, що дійсні та уявні частини,  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  (рис. 9) є складовими комплексної діелектричної проникності  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (18)$$

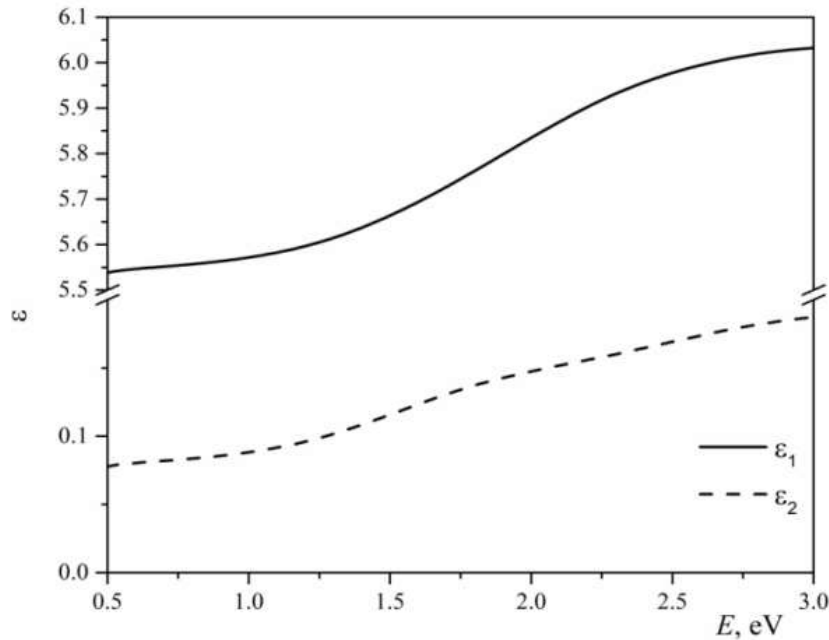


Рис. 9. Дійсна та уявна складові комплексної діелектричної проникності  $\varepsilon$  плівки ZnO:Al

Їх можна визначити з спектральної поведінки показника заломлення  $n$  та коефіцієнта екстинкції  $k$  за рівняннями:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (19)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (20)$$

Для значень  $n$ , набагато більших за  $k$ , значення  $\varepsilon_1$  приблизно дорівнює  $n^2$ , і залежність  $\varepsilon_1(\lambda)$  можна встановити, використовуючи співвідношення (21).

$$\varepsilon_1 = n^2 = \varepsilon_\infty - \left( \frac{e^2}{\pi c^2} \right) \left( \frac{N_c}{m^*} \right) \lambda^2 \quad (21)$$

де  $c$  – швидкість світла,  $m^*$  – ефективна маса носія,  $N_c$  – щільність носіїв,  $e$  – електронний заряд,  $\varepsilon_\infty$  – високочастотна діелектрична проникність.

Для отримання високочастотної діелектричної проникності  $\varepsilon_\infty$  було побудовано графік  $n^2$  як функцію від  $\lambda^2$  та екстрапольовано лінійну частину кривої до  $\lambda^2 = 0$  (див. рис. 10).

Крім того, дисперсія уявної частини діелектричної функції  $\varepsilon_2(\lambda)$  була використана для оцінки часу релаксації ( $\tau$ ), оптичної рухливості ( $\mu_{opt}$ ) та оптичного опору ( $\rho_{opt}$ ) в рамках моделі вільних електронів Друде [50, 59] використовуючи відношення (22)–(24).

$$\varepsilon_2 = \left( \frac{e^2}{4\varepsilon_0\pi^3c^3} \right) \left( \frac{N_c}{m^*} \right) \left( \frac{1}{\tau} \right) \lambda^3. \quad (22)$$

Параметр  $\tau$  знайдено з нахилу ділянки  $\varepsilon_2 = f(\lambda^3)$ , де значення  $(N_c/m^*)$  взято з рівняння (21). Потім оптичну рухливість  $\mu_{opt}$  та оптичний опір  $\rho_{opt}$  плівок ZnO:Al розраховували за співвідношеннями (23) та (24) [59].

$$\mu_{opt} = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (23)$$

$$\rho_{opt} = \frac{1}{e\mu_{opt}N_c}. \quad (24)$$

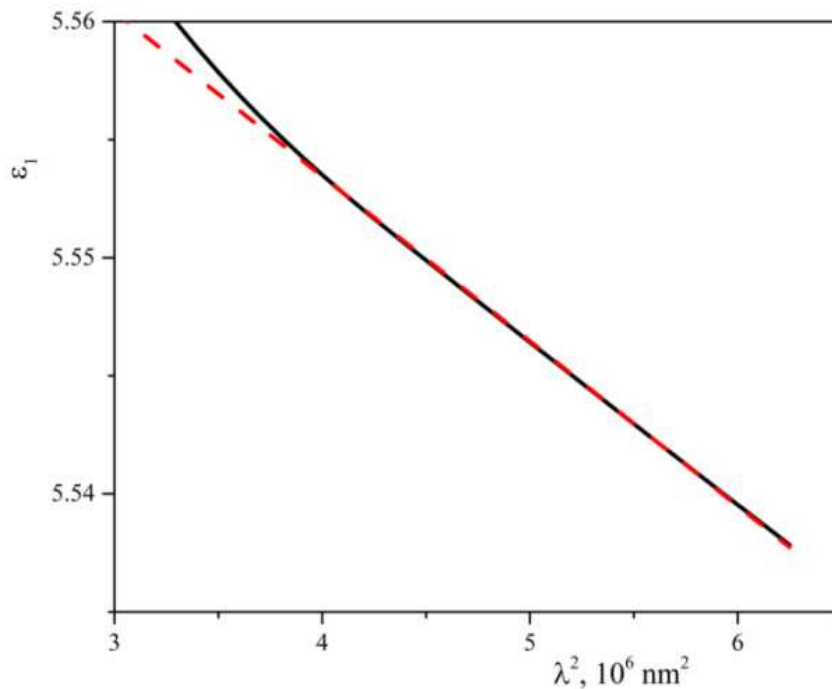


Рис. 10. Дійсна складова комплексної діелектричної проникності в координатах  $\epsilon_1 = f(\lambda^2)$  для плівки ZnO:Al

Розраховані значення часу релаксації  $\tau$ , оптичної рухливості  $\mu_{\text{opt}}$  та оптичного опору  $\rho_{\text{opt}}$  представлені в таблиці 5. Встановлено, що легування алюмінієм плівок ZnO збільшує значення оптичної рухливості та часу релаксації, та що 2,5 мас.% легування оксиду цинку алюмінієм призводить до вищих значень оптичної рухливості та часу релаксації, ніж для тонких плівок ZnO, легованих Fe–Ni [50].

Таблиця 5

**Кінетичні параметри плівок ZnO отримані в рамках моделі вільних електронів Друде**

Зразок	Метод осадження	$\epsilon_\infty$	$\left(\frac{N_c}{m^*}\right), \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3}$	$\mu_{\text{opt}}, \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\rho_{\text{opt}}, \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	$\tau, \text{s}$	$\omega_p, \text{s}^{-1}$	Джерело
ZnO:Al	ВЧ	5.48	$1.23 \cdot 10^{57}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^8$	Дана робота
ZnO	Покриття	2.993	$1.208 \cdot 10^{57}$	$3.643 \cdot 10^{-3}$	$3.544 \cdot 10^{-6}$	$0.913 \cdot 10^{-14}$	$5.720 \cdot 10^7$	[50]
ZnO:Fe-Ni (2 %)	Покриття	3.562	$2.167 \cdot 10^{57}$	$5.095 \cdot 10^{-3}$	$1.412 \cdot 10^{-6}$	$1.276 \cdot 10^{-14}$	$8.620 \cdot 10^7$	[50]
ZnO	Золь-гель	2.14	$2.11 \cdot 10^{56}$	—	—	—	—	[45]
ZnO:In (1.0 %)	Золь-гель	2.71	$5.77 \cdot 10^{56}$	—	—	—	—	[45]

Крім того, частоту плазми ( $\omega_p$ ) розраховували за співвідношенням (25) [60]. Як і слід було очікувати, легування алюмінієм тонких плівок ZnO призводить до збільшення значення  $\omega_p$  порівняно з чистим ZnO (див. табл. 5).

$$\omega_p = \left( \frac{e^2 N_c}{\epsilon_0 m^*} \right)^{1/2} \quad (25)$$

Коефіцієнт діелектричних втрат  $\tan \delta$  визначається відомим співвідношенням:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (26)$$

Відповідна енергетична залежність  $\tan \delta(E)$  представлена на рис. 11. Як відомо, складна оптична провідність  $\sigma(\lambda)$  пов'язана зі складною діелектричною проникністю (12) [46]:

$$\sigma_1 = \omega \epsilon_2 \epsilon_0, \sigma_2 = \omega \epsilon_1 \epsilon_0 \quad (27)$$

де,  $\omega$ — кутова частота,  $\epsilon_0$ — діелектрична проникність.

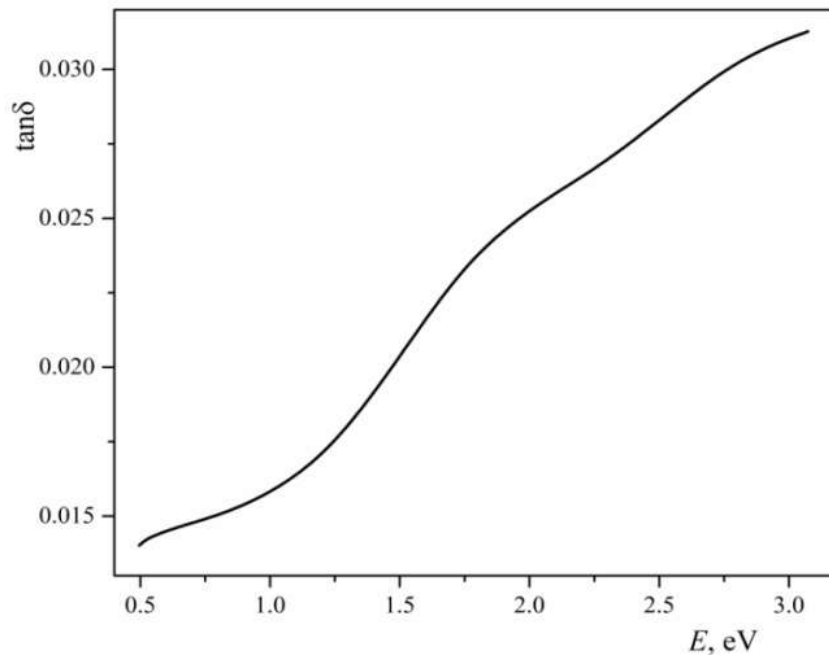


Рис. 11. Тангенс діелектричних втрат плівки ZnO:Al

Обидві компоненти  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  оптичної провідності  $\sigma$  зростають із збільшенням частоти  $\omega$  (рис. 12).

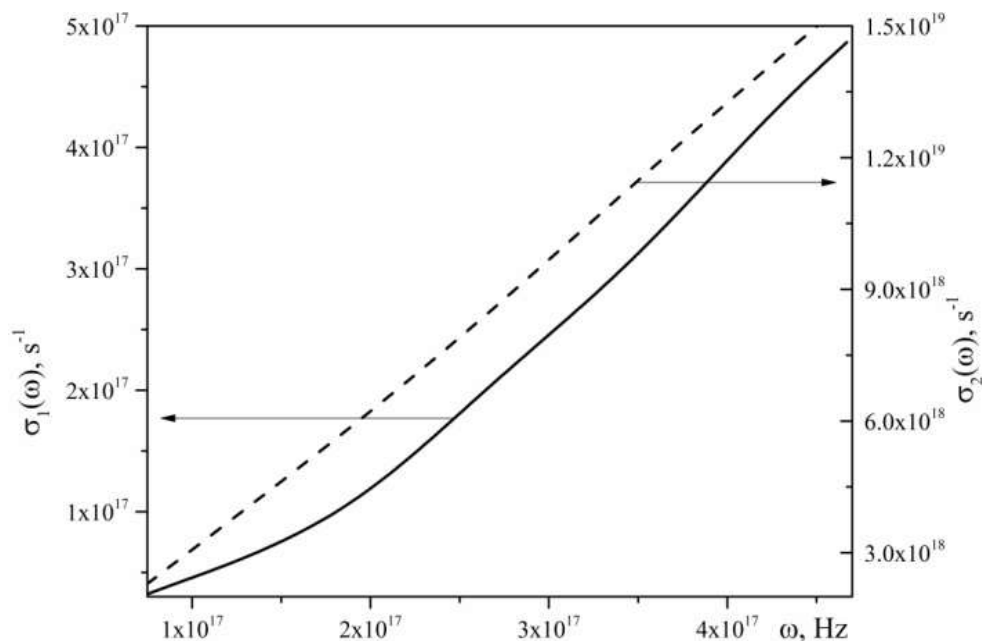


Рис. 12. Оптична провідність плівки ZnO:Al

**Висновки.** Оптичні характеристики плівок оксиду цинку з вмістом алюмінію 2,5 мас.% отримано методом ВЧ магнетронного осадження, досліджували за допомогою вимірювань коефіцієнта пропускання в спектральному діапазоні довжин хвиль 300–2500 нм. Отримані дані використовувались для розрахунку складної діелектричної функції  $\epsilon = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2$ , комплексного показника заломлення  $n = n_1 + i \cdot n_2$  та пов'язаних з ними оптичних функцій. Отримані дані аналізуються з використанням наближення Урбаха.

Встановлено значення оптичної ширини забороненої зони вказує на незначне її зростання в порівнянні з нелегованими плівками. Даний явище можна пояснити проявом ефекту Бурштейна–Мосса.

Одним з головних висновків є збільшення енергії Урбаха для плівок ZnO:Al у порівнянні з нелегованими. Ймовірно, це спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих електронних енергетичних станів тонких плівок внаслідок збільшення атомного розладу. Також, було виявлено майже подвійне збільшення значення сили оптичного генератора для досліджуваної тонкої плівки.

Вперше, було оцінено кілька електронно-оптичних (кінетичних) параметрів моделі вільних електронів Друде (час релаксації, оптична рухливість та оптичний опір) для досліджених плівок. Легування тонких плівок оксиду цинку алюмінієм призводить до збільшення оптичної рухливості, часу релаксації та частоти плазми, що було виявлено порівнянням з довідковими даними для нелегованого ZnO.

Отримані оптичні параметри плівок ZnO:Al дозволяють рекомендувати дані зразки для застосування в оптоелектронних приладах.

#### Подяка

Робота виконана в рамках проекту для молодих вчених № 0121U108649 Міністерства освіти і науки України.

#### Література

1. R.E. Treharne, A. Seymour-Pierce, and K. Durose, Journal of Physics: Conference Series, 286, 012038 (2011).
2. D.M. Bagnall et al., J. Crystal Growth, 184-185, 605 (1998).
3. C.H. Ahn et al., Physica B. 401-402, 370 (2007).
4. H.S. Kang et al., Appl. Phys. Lett., 89, 181103 (2006).
5. V.M. Latyshev et al. Solid State Sciences. 67, 109 (2017).
6. O. Dobrozhan et al., Materials Science in Semiconductor Processing, 102, 104595 (2019).
7. V.M. Zhyrovetsky et al., Nanoscale Research Letters, 12, 132 (2017).
8. R.V. Bovhyra et al., Applied Nanoscience (Switzerland), 9, 775 (2019).
9. X. Sun, and H. Kwork, J. of Appl. Phys., 86, 408 (1999).
10. N. Bouchenak Khelladi, and N.E. Chabane Sari, Advances in Materials Science, 13, 21 (2013).
11. D. Zhang D. et al., Appl. Surf. Sci., 158, 43 (2000).
12. A. Samavati et al., RSC Adv., 7, 35858 (2017).
13. J.-L. Deschanvres, B. Bochu, and J.-C. Joubert, J. Phys. IV., 3, 3485 (1993).
14. M. Berber et al., Scr. Mater., 53, 547 (2005).
15. C. Manoharan et al., Appl. Nanosci., 6, 815 (2016).
16. E.P. da Silva et al., Materials Sciences and Applications, 4, 761 (2013).
17. A. Douayar et al., Appl. Phys. B., 110, 419 (2013).
18. H. Munawaroh, S. Wahyuningsih, and A.H. Ramelan, Journal of Nano- and Electronic Physics, 11, 04028(5pp) (2019).
19. A. Douayar et al., Journal of Alloys and Compounds, 550, 345 (2013).
20. G.P. Bharti, and A. Khare, Optical Materials Express, 6, 2063 (2016).
21. E.M. El Jald et al., Optik. 124, 6302 (2013).
22. R.K. Jamal, M.A. Hameed, and K.A. Adem, Materials Letters. 132, 31 (2014).
23. H.S. Bolarinwa et al., Journal of Taibah University for Science, 352, S1658365517300079 (2017).
24. M. Gabas et al., J. Appl. Phys., 113, 163709 (2013).
25. O. Bovgyra et al., Journal of Physical Studies. 23(4), 4301 (2019).
26. V.B. Kapustianyk et al., Journal of Applied Spectroscopy, 82(1), 153 (2015).
27. V. Kusnezsh et al., Journal of Alloys and Compounds, 746, 471 (2018).
28. A.B. Danylov et al., Journal of Nano- and Electronic Physics, 10, 05011 (2018).
29. R. Petrus et al., Journal of Nano- and Electronic Physics. 11, 03020 (2019).
30. R.Y. Petrus et al., Optics and Spectroscopy. 126, 220 (2019).
31. P. Scherrer, Göttinger Nachrichten Math.Phys., 2, 98 (1918).
32. S. Prabahar, and M. Dhanam, J. Cryst. Growth., 285, 41 (2005).
33. R.E. Treharne et al., J. Phys: Conf. Ser., 286, 012038 (2011).
34. W.L. Bond, J. Appl. Phys., 36, 1674 (1965).
35. C. Stelling et al., Sci. Rep., 7, 42530 (2017).
36. T. Moss, Proc. Phys. Soc. B., 63(3), 167 (1950).
37. D.R. Penn, Phys. Rev., 128(5), 2093 (1962).
38. N.M. Ravindra, S. Auluck, and V.K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. (B), 93, K155 (1979).
39. P.J.L. Herve, and L.K.J. Vandamme, Infrared Phys., 35(4), 609 (1994).
40. P.J.L. Herve, and L.K.J. Vandamme, J. Appl. Phys., 77(10), 5476 (1995).
41. R.R. Reddy et al., Opt. Matter. 31(2), 209 (2008).
42. R.R. Reddy et al., J. Alloys and Compounds, 473(1-2), 28 (2009).
43. M. Anani et al., Computational Mat.Sc. 41(4), 570 (2008).
44. S.K. Tripathy, Optical materials. 46, 240 (2015).
45. A. Kocyigit, M.O. Erdal, M. Yildirim, Zeitschrift für Naturforschung. 74, 1-9 (2019).

46. Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, Eur. Phys. J. B. 58, 251–256 (2007).
47. H. Ilchuk, et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals. 699, 1-8 (2020).
48. L.I. Nykyruy, et al., Optical Materials, 92, 319-329 (2019).
49. F.Z. Bedia, et al., A Practical Guide for Advanced Methods in Solar Photovoltaic Systems. Advanced Structured Materials. 128, 107-119 (2020).
50. A.M. Alsaad, et al., Materials. 13, 1737 (2020).
51. I.S. Yahia, et al., Superlattices and Microstructures. 53, 63–75 (2013).
52. A.E. Youssef, M.H. Abd-El Salam, Radiation Effects and Defects in Solids. 175, 791-808 (2020).
53. M.N. Amroun, et al., Int. J. Thin. Film. Sci. Tec. 9, 7-19 (2020).
54. M.R. Islam, M.G. Azam, Surface Engineering. (2020).
55. Y. Aoun, et al., Physics of the Solid State. 62, 131–136 (2020).
56. L. Herissi, et al., Nano Hybrids and Composites. 27, 21-29 (2019).
57. A. Kashuba, et al., Modern Physics Letters B. 35, 2150189 (2021).
58. C.E. Benouis, et al., J. Alloys Compounds. 490, 62-67 (2010).
59. A.Y. Fasasi, et al., Am. J. Mater. Synth. Process. 3, 12-22 (2018).
60. F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, Journal of Molecular Structure. 751, 200–203 (2005).

### Reference

1. R.E. Treharne, A. Seymour-Pierce, and K. Durose, Journal of Physics: Conference Series, 286, 012038 (2011).
2. D.M. Bagnall et al., J. Crystal Growth, 184-185, 605 (1998).
3. C.H. Ahn et al., Physica B. 401-402, 370 (2007).
4. H.S. Kang et al., Appl. Phys. Lett., 89, 181103 (2006).
5. V.M. Latyshev et al. Solid State Sciences. 67, 109 (2017).
6. O. Dobrozhan et al., Materials Science in Semiconductor Processing, 102, 104595 (2019).
7. V.M. Zhyrovetsky et al., Nanoscale Research Letters, 12, 132 (2017).
8. R.V. Bovhyra et al., Applied Nanoscience (Switzerland), 9, 775 (2019).
9. X. Sun, and H. Kwork, J. of Appl. Phys., 86, 408 (1999).
10. N. Bouchenak Khelladi, and N.E. Chabane Sari, Advances in Materials Science, 13, 21 (2013).
11. D. Zhang D. et al., Appl. Surf. Sci., 158, 43 (2000).
12. A. Samavati et al., RSC Adv., 7, 35858 (2017).
13. J.-L. Deschanvres, B. Bochu, and J.-C. Joubert, J. Phys. IV., 3, 3485 (1993).
14. M. Berber et al., Scr. Mater., 53, 547 (2005).
15. C. Manoharan et al., Appl. Nanosci., 6, 815 (2016).
16. E.P. da Silva et al., Materials Sciences and Applications, 4, 761 (2013).
17. A. Douayar et al., Appl. Phys. B., 110, 419 (2013).
18. H. Munawaroh, S. Wahyuningsih, and A.H. Ramelan, Journal of Nano- and Electronic Physics, 11, 04028(5pp) (2019).
19. A. Douayar et al., Journal of Alloys and Compounds, 550, 345 (2013).
20. G.P. Bharti, and A. Khare, Optical Materials Express, 6, 2063 (2016).
21. E.M. El Jald et al., Optik. 124, 6302 (2013).
22. R.K. Jamal, M.A. Hameed, and K.A. Adem, Materials Letters. 132, 31 (2014).
23. H.S. Bolarinwa et al., Journal of Taibah University for Science, 352, S1658365517300079 (2017).
24. M. Gabas et al., J. Appl. Phys., 113, 163709 (2013).
25. O. Bovgyra et al., Journal of Physical Studies. 23(4), 4301 (2019).
26. V.B. Kapustianyk et al., Journal of Applied Spectroscopy, 82(1), 153 (2015).
27. V. Kusnezsh et al., Journal of Alloys and Compounds, 746, 471 (2018).
28. A.B. Danylov et al., Journal of Nano- and Electronic Physics, 10, 05011 (2018).
29. R. Petrus et al., Journal of Nano- and Electronic Physics. 11, 03020 (2019).
30. R.Y. Petrus et al., Optics and Spectroscopy. 126, 220 (2019).
31. P. Scherrer, Göttinger Nachrichten Math.Phys., 2, 98 (1918).
32. S. Prabahar, and M. Dhanam, J. Cryst. Growth., 285, 41 (2005).
33. R.E. Treharne et al., J. Phys: Conf. Ser., 286, 012038 (2011).
34. W.L. Bond, J. Appl. Phys., 36, 1674 (1965).
35. C. Stelling et al., Sci. Rep., 7, 42530 (2017).
36. T. Moss, Proc. Phys. Soc. B., 63(3), 167 (1950).
37. D.R. Penn, Phys. Rev., 128(5), 2093 (1962).
38. N.M. Ravindra, S. Auluck, and V.K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. (B), 93, K155 (1979).
39. P.J.L. Herve, and L.K.J. Vandamme, Infrared Phys., 35(4), 609 (1994).
40. P.J.L. Herve, and L.K.J. Vandamme, J. Appl. Phys., 77(10), 5476 (1995).
41. R.R. Reddy et al., Opt. Matter. 31(2), 209 (2008).
42. R.R. Reddy et al., J. Alloys and Compounds, 473(1-2), 28 (2009).
43. M. Anani et al., Computational Mat.Sc. 41(4), 570 (2008).
44. S.K. Tripathy, Optical materials. 46, 240 (2015).
45. A. Kocyyigit, M.O. Erdal, M. Yildirim, Zeitschrift für Naturforschung. 74, 1-9 (2019).
46. Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, Eur. Phys. J. B. 58, 251–256 (2007).
47. H. Ilchuk, et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals. 699, 1-8 (2020).
48. L.I. Nykyruy, et al., Optical Materials, 92, 319-329 (2019).
49. F.Z. Bedia, et al., A Practical Guide for Advanced Methods in Solar Photovoltaic Systems. Advanced Structured Materials. 128, 107-119 (2020).
50. A.M. Alsaad, et al., Materials. 13, 1737 (2020).

- 
51. I.S. Yahia, et al., Superlattices and Microstructures. 53, 63–75 (2013).
  52. A.E. Youssef, M.H. Abd-El Salam, Radiation Effects and Defects in Solids. 175, 791-808 (2020).
  53. M.N. Amroun, et al., Int. J. Thin. Film. Sci. Tec. 9, 7-19 (2020).
  54. M.R. Islam, M.G. Azam, Surface Engineering. (2020).
  55. Y. Aoun, et al., Physics of the Solid State. 62, 131–136 (2020).
  56. L. Herissi, et al., Nano Hybrids and Composites. 27, 21-29 (2019).
  57. A. Kashuba, et al., Modern Physics Letters B. 35, 2150189 (2021).
  58. C.E. Benouis, et al., J. Alloys Compounds. 490, 62-67 (2010).
  59. A.Y. Fasasi, et al., Am. J. Mater. Synth. Process. 3, 12-22 (2018).
  60. F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, Journal of Molecular Structure. 751, 200–203 (2005).