

Кристалічна структура та оптичні властивості тонких плівок ZnO легованого атомами Al: першопринципне моделювання та експеримент

В. Дзіковський¹, О. Бовгира¹, М. Коваленко¹,
А. Кашуба², І. Семків², Н. Покладок²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, Україна, 79005
e-mail: viktor.dzikovskyu@lnu.edu.ua

² Національний університет "Львівська Політехніка",
вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна, 79013

Тонкі плівки ZnO леговані Al були отримані методом високочастотного магнетронного напилювання. Фазовий аналіз та параметри кристалічної структури були отримані з даних рентгенівської дифракції. Середній розмір зерна на плівки визначали за формулою Шеррера. Також встановлено величину деформації та щільність дислокацій. Досліджено спектральну залежність оптичного пропускання отриманого зразка у видимій та ближній інфрачервоній областях за кімнатної температури. Визначено інтегральний оптичний коефіцієнт пропускання та значення ширини забороненої зони досліджуваних плівок. На основі отриманих експериментальних результатів визначено показник заломлення та високочастотну діелектричну проникність, використовуючи співвідношення Трипаті, Мосса, Равіндри та Ерве-Вандама. Для кращого розуміння експериментальних даних проведено першопринципні розрахунки в межах теорії функціоналу густини структури та електронних властивостей ZnO:Al. Встановлено, що для опису зміни оптичної ширини забороненої зони, при легуванні атомами Al, необхідно враховувати ефект Бурштейна–Мосса. Наші теоретичні результати добре пояснюють тенденцію змін у відповідних експериментальних результатах.

Ключові слова: легований ZnO, заборонена зона, оптичне пропускання, теорія функціонала густини.

1. Вступ

Оксид цинку (ZnO) є відомим матеріалом для застосування у багатьох оптоелектронних пристроях, таких як варистори, біосенсори, сенсори для детектування

різних газів, прозорі електроди тощо [1–4]. ZnO є перспективним матеріалом завдяки широкій прямій забороненій зоні за кімнатної температури (3,37 eV для монокристалу) та високій енергії зв'язку екситона (60 meV), що дає можливість створювати випромінювачі в ультрафіолетовій області [5]. За відносно низької температури напилення [6, 7], плівки ZnO можна отримати різними методами, такими як радіочастотне напилення, спрей-піроліз, спінове покриття, хімічне осадження з газової фази та імпульсне лазерне нанесення [2, 3, 6–10]. Для покращення оптичного пропускання, оксид цинку зазвичай легують елементами III групи періодичної таблиці, зокрема легування атомами В, Ga, In або Al призводить до зміни електричних, оптичних та інших властивостей ZnO. Серед різних типів легуючих домішок, ZnO легований Al (ZnO:Al), є недорогим матеріалом і має відмінні електричні та оптичні властивості та широко досліджується в науковому колі. Останні дослідження тонких плівок ZnO легованого атомами Al та Ga виявили високий питомий опір та значну прозорість (близько 90 %) у діапазоні довжин хвиль 370–800 нм таких легованих плівок [11]. У роботі [12] показано, що легування ZnO атомами Al, In та Ga посилює пропускання матеріалів та зменшує їхній питомий опір при низьких концентраціях легуючих речовин. Автори у роботі [13] провели дослідження впливу морфології поверхні на оптико-спектральні та електричні властивості тонких плівок ZnO з різною концентрацією легування атомами Al, Ga та In. Для тонких плівок ZnO легованого атомами алюмінію зі зміною концентрації домішки від 0,3 до 1,4 мас. % значення ширини забороненої зони збільшується від 3,39 до 3,46 eV. Автори пояснюють таке збільшення значення оптичної ширини забороненої зони ефектом Бурштейна-Мосса.

Також, багато теоретичних студій присвячено дослідженню впливу легування на різні властивості ZnO, такі як кристалічна структура, електронні характеристики та оптичні властивості [14–17]. Такі теоретичні розрахунки можуть дати суттєве уявлення про мікроскопічні характеристики легованих матеріалів. Зокрема, результати першопринципних розрахунків та порівняння з експериментальними дослідженнями [17] показали, що невелике збільшення ширини забороненої зони в легованому оксиді цинку може бути викликано наявністю в структурі вакансій Zn.

У цій роботі ми представляємо результати експериментальних та теоретичних досліджень структурних, електронних і оптичних властивостей тонких плівок ZnO, легованих атомами Al (ZnO:Al).

2. Експеримент

Тонкі плівки ZnO, леговані Al (ZnO:Al), наносилися на скляні підкладки розміром $16 \times 8 \times 1,1 \text{ мм}^3$ методом високочастотного (ВЧ) магнетронного напилення ($\sim 13,6 \text{ МГц}$) з використанням вакуумної станції ВУП-5М (Selmi, Україна) [18, 19]. Як мішень використовували диск зі спеченого порошку ZnO (чистота 99,99 %) з домішкою Al_2O_3 (2,5 мас. %). Відстань між мішенню та підкладкою дорівнювала 60 мм. Початок і кінець процесу напилення контролювалися за допомогою рухомого затвора. Перед напиленням камеру відкачали, тиск газу всередині камери під час напилення плівки дорівнював $4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$.

Потужність ВЧ магнетрона підтримувалася на рівні 30 Вт, а температура підкладки – на рівні $\sim 373 \text{ К}$. Для нагрівання підкладки використовувався високотем-

пературний вольфрамовий нагрівач потужністю 300 Вт. Температуру контролювали за допомогою пропорційно-інтегрально-похідного (ППІ) контролера, який забезпечував нагрівання та охолодження, а також температурні умови осідання.

Фазовий аналіз та параметри кристалічної структури досліджувались за допомогою даних X-променевої дифракції (XRD), отриманих на дифрактометрі DRON-2.0M за кімнатної температури, використовуючи випромінювання $\text{FeK}\alpha$ ($\lambda = 1,936087 \text{ \AA}$).

Морфологію поверхні отриманих плівок ZnO:Al вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM 6700F (SEM-EDS). Спектральні залежності оптичної проникності отриманих зразків вимірювали у видимій та близькій інфрачервоній областях (300–2500 нм) за кімнатної температури, використовуючи спектрометр Shimadzu UV-3600 [20].

3. Методика розрахунків

Оптимізацію моделі структури та розрахунки електронного спектра ZnO проведено в межах теорії функціоналу густини (DFT), використовуючи програмний пакет Quantum-Espresso [21]. Для розрахунків використано обмінно-кореляційний функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю-Бурке-Ерзергофа для твердих тіл (PBEsol) в комбінації з ультрам'якими псевдопотенціалами Вандербільта [22]. Гранична кінетична енергія плоских хвиль становила 380 eV, валентний комплекс описували орбіталями $3d^{10} 4s^2$ для атомів Zn, $2s^2 2p^4$ для атомів O та $3s^2 2p^1$ для атомів Al. Добре відомою проблемою розрахунків з використанням наближення GGA є недооцінка забороненої зони для напівпровідників. Аналіз першопринципних розрахунків для кристалів ZnO показує, що метод GGA недооцінює енергичне розташування зон $3d$ -електронів Zn відносно вершини валентної зони. Вершина валентного комплексу формується p -станами атомів O, сильна гібридизація яких із d -станами атомів Zn призводить до зсуву d -станів вгору за енергетичною шкалою валентної зони та суттєво звужує заборонену зону [23]. Ефективним методом для виправлення занижених значень забороненої зони є використання апроксимації з поправками Габбарда (DFT+U) [24–27]. Включення до розрахунків поправок Габбарда U долає проблему повного зв'язування d -електронів Zn і призводить до коректного розташування d -станів Zn та енергетичного положення як вершини валентної зони, так і дна зони провідності [33]. В нашій роботі для розрахунків електронного спектра та оптичних властивостей використано дві поправки Габбарда: для $3d$ -станів Zn ($U_d = 10 \text{ eV}$) і для $2p$ -станів O ($U_p = 7 \text{ eV}$) [17, 26, 27]. Використання цих поправок Габбарда для розрахунку зонно-енергетичної структури ZnO дає значення ширини забороненої зони 3,4 eV, що відмінно узгоджується з експериментальними даними [28].

Для моделювання легування ZnO атомами Al побудовано суперкомірку $3 \times 3 \times 3$, яка містить 54 атоми Zn та 54 атоми O. Спочатку проведено оптимізацію нелегуюваної суперкомірки, а далі в ній заміняли один атом цинку на атом алюмінію, що відповідає ступеню легування 1,85 ат. %. і оптимізаційну процедуру повторювали. Збіжність процедури релаксації структури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими $0,02 \text{ eV/\AA}$.

4. Результати та їхнє обговорення

Кристалічну структуру плівок ZnO:Al визначали методом XRD (див. рис. 1). Піки на XRD-спектрі були виявлені при 2θ 40,9, 44,25, 46,75 і 73,6, які можна віднести до площин (100), (002), (101) та (110) ZnO, що описують гексагональну структуру вюрциту. Отже, тонка плівка ZnO: Al кристалізується в гексагональній структурі (просторова група симетрії – $P6_3mc$ (№ 186), параметри елементарної комірки $a = 3,226(2)\text{\AA}$ та $c = 5,155(6)\text{\AA}$, об'єм $V = 46,49(6)\text{\AA}^3$). Детальний аналіз позицій експериментальних рефлексів та їхні інтенсивності показав дуже сильну переважаючу орієнтацію комірок фази ZnO у синтезованій плівці (текстурі) порівняно з теоретичними піками. Відносно невеликі аномальні рефлекси спостерігаються також від площин з індексами (10z) та (20z) hkl Міллера. З результатів XRD також спостерігаємо плато між 20 і 55°. Це плато відповідає присутності незначної кількості аморфної фази в тонкій плівці.

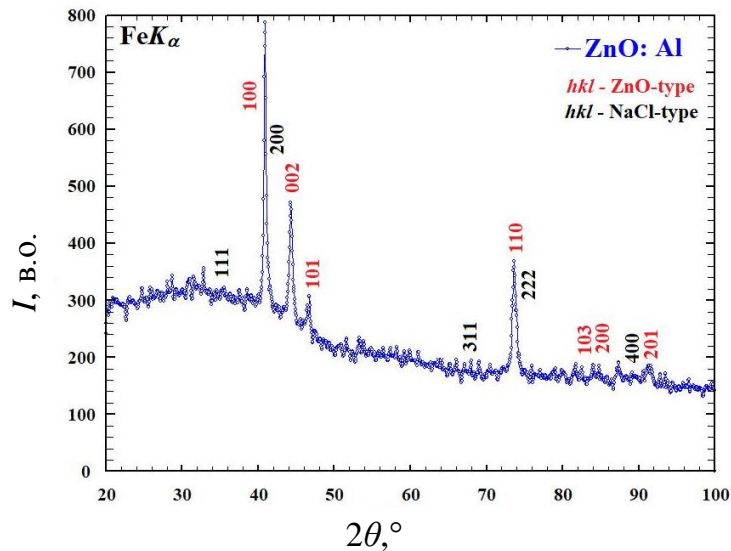


Рис. 1: XRD модель тонкої плівки ZnO легованої Al.

На XRD-спектрі не вдалося виявити додаткових піків, що належать до інших оксидів, що свідчить про утворення чистої фази ZnO, а також про те, що Al добре інтегрований у ґратку ZnO.

Розмір кристалітів (D) розраховували за розширенням піків, використовуючи рівняння Шеррера [29]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі X-випромінювання, β – ширина рефлекса на рівні половини висоти, θ – кут дифракції.

Табл. 1: Параметри структури тонкої плівки ZnO:Al.

Тип структури	Просторова група симетрії	Параметри ґратки		
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
ZnO	$P6_3mc$	3,226(2)	5,155(6)	46,49(6)
$D, \text{нм}$	$\delta, \text{нм}^{-2}$	ε	$TC_{(hkl)}$	$d, \text{нм}$
$44,2 \pm 6.87$	0,00051	$0,10 \pm 0.01$	1,79	454,83

Напруження ε та щільність дислокацій δ розраховували за такими співвідношеннями [30]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta)\cos(\theta)}{4}, \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

Переважаюча орієнтація росту визначалася за допомогою коефіцієнта кристалографічної текстури $TC_{(hkl)}$ [9]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/n)(\sum(I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}))}, \quad (4)$$

де $I_{(hkl)}$ – виміряна відносна інтенсивність площини (hkl) , $I_{0(hkl)}$ – відносна інтенсивність площини (hkl) , взята з карти даних JCPDS 36-1451, а n – кількість дифракційних піків. Збільшення коефіцієнта текстури ($TC_{(hkl)} > 1$) показує переважну орієнтацію кристалітів уздовж площини (100) . Структурні параметри плівок, отримані за допомогою X-променевої дифракції, наведені в таблиці 1.

Морфологія поверхні синтезованих плівок наведена на рис. 2. Перед дослідженням морфології плівки, її поверхню промивали в ацетоні. Зазначимо, що утворення зернистості плівки є рідкістю. У тонкій плівці виявлено кристаліти у вигляді пластинок, які найчастіше мають правильну форму.

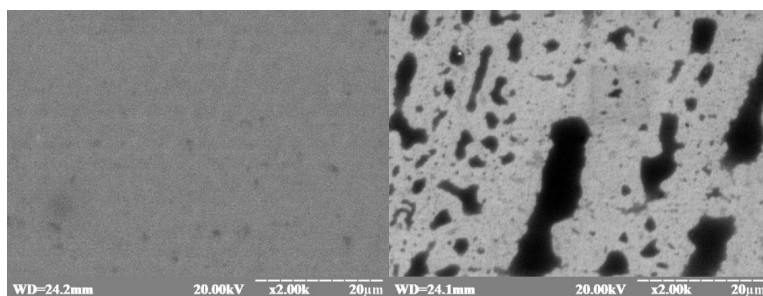


Рис. 2: Морфологія поверхні тонкої плівки ZnO:Al (ліворуч – SEMPO, праворуч – ТОРО режим).

Спектри пропускання $T(\lambda)$ тонких плівок ZnO:Al (рис. 3) характеризуються вираженим краєм фундаментального поглинання. Значення інтегрального пропускання оцінено за виразом:

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

де \tilde{T} – пропускання в діапазоні a - b (див. рис. 3). Отримане значення інтегрального пропускання становить 77,78 % ($a = 300$ нм, $b = 2500$ нм).

Спектри пропускання також характеризуються наявністю інтерференційних екстремумів, що свідчить про досконалість отриманих плівок. Отже, вклад аморфної фази є незначним і не визначальним у спектральній поведінці оптичних функцій. Чіткі інтерференційні максимуми та мінімуми у діапазоні довжин хвиль від 300 до 1500 нм можна побачити на рис. 3, положення яких визначається товщиною легованої плівки.

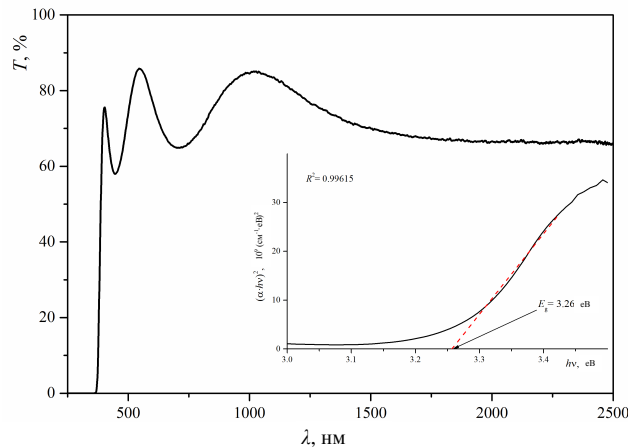


Рис. 3: Спектр пропускання $T(\%)$ тонкої плівки ZnO:Al за кімнатної температури. Вставка: коефіцієнт поглинання α в представленні $(\alpha \cdot h\nu)^2$ як функція енергії фотона $h\nu$.

Для оцінки товщини досліджуваних плівок використано таке рівняння:

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

де λ_1 та λ_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 протилежного типу (max–min, min–max) [19]. Товщина тонких плівок ZnO:Al, розрахована за формулою (6), становить 454,83 нм.

Оцінена ширина оптичної забороненої зони (E_g) тонких плівок ZnO:Al (див. рис. 3) становить 3,26 еВ. Порівняння отриманих результатів з відомими літе-

ратурними даними дає змогу встановити значну кореляцію отриманих результатів [8, 13, 31–33]. Зокрема, в роботі [33] тонкі плівки ZnO: Al були отримані методом магнетронного напилення (подібний метод був використаний у цій роботі) і отримані значення ширини забороненої зони чистої тонкої плівки ZnO та плівки, легованої атомами Al становлять 3,21 eV та 3,25 eV відповідно. Явище зростання ширини забороненої зони у легованій плівці пояснювалось впливом ефекту Бурштейна-Мосса [13, 17, 27, 33]. Аморфний вклад у тонкій плівці призводить до значного зростання або зменшення величини ширини забороненої зони [34]. Оскільки було встановлено незначне зростання E_g , що пояснюється ефектом Бурштейна-Мосса, і це додатково підтверджує висунуте вище припущення про якість осажденої плівки.

Значення показника заломлення n тісно пов'язане з електронними властивостями матеріалу. Багато емпіричних співвідношень між показником заломлення n та шириною забороненої зони було запропоновано раніше [35–39]. Відповідно до співвідношення Трипаті [39], показник заломлення напівпровідника пов'язаний з шириною забороненої зони 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) $^{-1}$ – константні параметри для певних діапазонів температури та тиску. Це співвідношення задовільно корелює з відповідними експериментальними залежностями в межах $0 < E_g < 5$ eV. Деякі інші емпіричні співвідношення – це співвідношення Мосса [35], Равіндра [36] та Ерве-Вандамме [37, 38] (див. рівняння (8), (9) та (10), відповідно).

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

$$n = 4,084 - 0,62 E_g, \quad (9)$$

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

де A – енергія іонізації водню (13,6 eV), а $B = 3,47$ eV – постійний параметр, який вважається різницею між енергією УФ-резонансу та шириною забороненої зони. Отримані значення n з використанням різних моделей наведені в таблиці 2. На основі значень n , обчислених за різними співвідношеннями, ми також отримали високочастотну діелектричну проникність ($\varepsilon_\infty = n^2$, див. табл. 2).

Табл. 2: Розрахованні значення показника заломлення (n) і високочастотної діелектричної проникності (ε_∞) для тонкої плівки ZnO:Al.

Параметри	Моделі			
	Співвідношення Трипаті	Співвідношення Мосса	Співвідношення Равіндра	Співвідношення Ерве- Вандамме
n	2,02	2,32	2,06	2,25
ε_∞	4,08	5,38	4,24	5,06

Наприклад, у роботі [31] плівку ZnO, леговану Al (приблизно 2 % мас. Al), осаджували на підкладку з натрієво-вапняного скла за допомогою ВЧ магнетронного напилення та отримано для цієї плівки показник заломлення 2,2450. Порівнюючи отримані нами результати (див. табл. 2) з іншими експериментальними даними, можна припустити, що співвідношення Ерве-Вандамме найбільш точно дає змогу встановити значення показника заломлення.

Для кращого розуміння зміни геометричної структури ZnO під впливом домішки Al, а також електронних процесів, що відбуваються в легованих тонких плівках, ми також провели першопринципне дослідження структурних, електронних і оптичних властивостей ZnO:Al. На рис. 4 зображена оптимізована модель суперкомірки легованого ZnO:Al. Після проведення релаксаційної процедури параметри ґратки легованої структури становлять $a = b = 3,230 \text{ \AA}$, $c = 5,199 \text{ \AA}$. Відхилення параметрів ґратки між розрахованими та експериментальними значеннями становить приблизно 1 %, що свідчить про надійність наших розрахунків. Отримані значення є нижчими, ніж у нелегованій структурі ZnO ($a = b = 3,251 \text{ \AA}$, $c = 5,213 \text{ \AA}$ [17]), що також підтверджено експериментально [32]. Довжина зв'язку Zn–O в околі домішки для ZnO:Al є більшою (2,05 \AA), ніж відповідна довжина зв'язку в нелегованій структурі (1,98 \AA [27]), а довжина зв'язку Al–O становить 1,79 \AA , що є менше ніж довжина зв'язку Zn–O. Всі зміни геометрії структури ZnO легованого атомами Al пов'язані з тим, що іонний радіус Al^{3+} (0,54 \AA) є меншим ніж іонний радіус заміщеного іона Zn^{2+} (0,74 \AA).

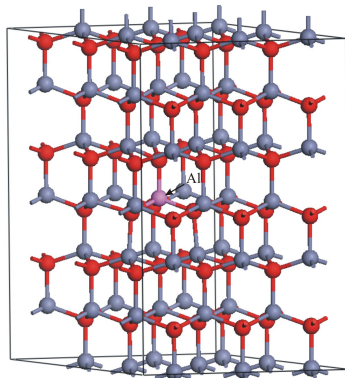


Рис. 4: Оптимізована структурна модель суперкомірки ZnO:Al.

Розрахунки зонно-енергетичної структури легованого ZnO (рис. 5) показують, що після заміщення атома Zn атомом Al структура ZnO:Al отримує характеристики напівпровідника *n*-типу, на що вказує зміщення рівня Фермі (на рис. 5 позначена як штрихова лінія на рівні 0 eV) вгору по енергетичній шкалі в зону провідності, внаслідок ефекту Бурштейна-Мосса [40, 41] та призводить до формування оптичної забороненої зони – енергетичної відстані від вершини валентної зони до рівня Фермі (див. рис. 5 б). Зайняті стани в нижній частині зони провідності можна розглядати як додатковий енергетичний бар'єр, який необхідно подолати, перш ніж електрон може бути збуджений з валентної зони в зону провідності. Розрахунки показали,

що ширина оптичної забороненої зони для ZnO:Al становить 3,31 eV, що добре узгоджується з даними експерименту.

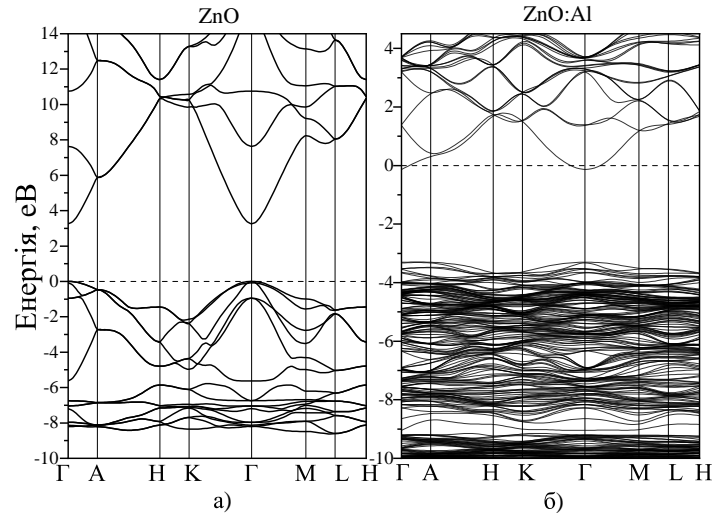


Рис. 5: Зонно-енергетична структура нелегованого (а) та легovanого (б) ZnO.

З метою визначення генетичного походження електронних станів у легovanій структурі ZnO проведено розрахунки повної (DOS) та парціальної (PDOS) густини станів (рис. 6). Результати розрахунків показують, що у валентній зоні гострий пік в околі в -10 eV здебільшого походить від d -орбіталей атомів Zn, які не мають впливу на ширину забороненої зони. Вершина валентного комплексу від -6 до $-3,3$ eV головно формується внесками від p -орбіталей атомів O. Основний внесок у зоні провідності в околі рівня Фермі отримано від s -орбіталей атома Al.

На рис. 7 представлено розраховані спектри пропускання для ZnO легovanого атомами Al у видимій та ультрафіолетовій області. Спектри пропускання розраховані з використанням такого співвідношення:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (11)$$

де T – оптичне пропускання, α і R – коефіцієнти поглинання та відбивання, відповідно, d – товщина півки. Для розрахунків ми використали експериментально визначене значення $d \approx 455$ нм. Результати розрахунків показали (рис. 7), що у видимій області спектра оптичне пропускання становить 85 %, тоді як в ультрафіолетовій області – 77 %. Отримані дані, як бачимо, добре узгоджуються з даними експерименту.

Висновки

Отже, в цій праці легovanі тонкі півки ZnO:Al наносилися на скляні підкладки методом ВЧ магнетронного наплення. Рентгеноструктурні дослідження показали,

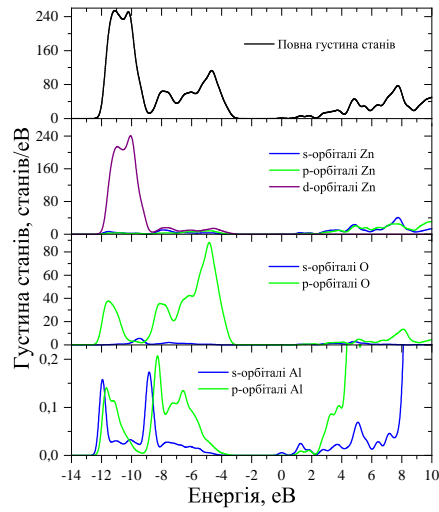


Рис. 6: Розподіли повної та парціальної густини станів ZnO:Al.

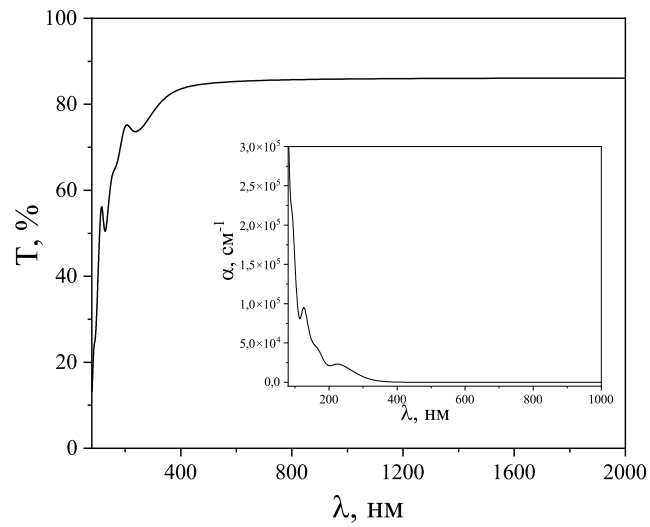


Рис. 7: Спектри пропускання та поглинання (вставка праворуч) для ZnO:Al.

що отримані тонкі плівки кристалізуються в гексагональній структурі. Видимі аномальні малі рефлекси від площин з індексами $(10z)$ та $(20z)$ hkl Міллера свідчать про те, що у зразках присутня також невелика кількість домішкових фаз. Основне положення краю поглинання в спектрі пропускання досліджуваних тонких плівок

відповідає значенням, характерним для сполуки ZnO:Al. Товщина плівки $d \approx 455$ нм була отримана шляхом аналізу оптичних інтерференційних спектрів пропускання $T(\lambda)$ плівок ZnO:Al. Для зразків ZnO:Al отримано значення оптичної ширини забороненої зони $E_g = 3,26$ еВ.

На підставі отриманих експериментальних даних було отримано показник заломлення та високочастотна діелектрична проникність. Встановлено, що співвідношення Ерве-Вандамме найбільш точно дає змогу визначити значення показника заломлення.

Також проведено дослідження зонно-енергетичної структури ZnO легованого атомами Al в межах теорії функціоналу густини, використовуючи метод DFT+U для точного опису його електронної структури. Було виявлено, що додавання атома Al до ZnO дає змогу змінювати його електронну структуру. Зміна зонної структури та PDOS ZnO після легування Al означає, що легована система може проявляти різні оптичні властивості. Важливо відзначити, що теоретично отримані результати добре узгоджуються з експериментальними спостереженнями, і відповідні властивості, отримані розрахунками для ZnO, легованого Al, також були встановлені в реальних матеріалах.

-
1. Al-Ghamdi A. A. Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films / A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy and M. El Okr et al. // Spectrochim. Acta A. – 2014. – Vol. 131. – P. 512–517. doi:10.1016/j.saa.2014.04.020.
 2. Dobrozhan O. Morphological, structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanocrystals synthesized using polyol process / O. Dobrozhan, O. Diachenko, M. Kolesnyk et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2019. – Vol. 102. – P. 104595. doi: 10.1016/j.mssp.2019.104595.
 3. Zhyrovetsky V. M. Nanopowder Metal Oxide for Photoluminescent Gas Sensing / V. M. Zhyrovetsky, D. I. Popovych, S. S. Savka and A. S. Serednytski // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – Vol. 12. – P. 132. doi: 10.1186/s11671-017-1891-5.
 4. Bovhyra R. V. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing / R. V. Bovhyra, S. I. Mudry, D. I. Popovych et al. // Appl. Nanosci. – 2019. – Vol. 9. – P. 775–780. doi:10.1007/s13204-018-0697-9
 5. Bouchenak Khelladi N. Optical properties of ZnO thin film / N. Bouchenak Khelladi and N. E. Chabane Sari // Advances in Materials Science – 2013. – Vol. 13. – P. 21–29. doi: 10.2478/adms-2013-0003.
 6. Samavati A. Structural, optical and electrical evolution of Al and Ga co-doped ZnO/SiO₂/glass thin film: role of laser power density / A. Samavati, Z. Samavati, A. F. Ismail et al. // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 35858–35868. doi: 10.1039/C7RA04963C.
 7. Zhang D. H. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r. f. magnetron sputtering / D. H. Zhang, T. L. Yang, J. Ma et al. // Appl. Surf. Sci. – 2000. – Vol. 158. – P. 43–48. doi: 10.1016/S0169-4332(99)00591-7.
 8. da Silva E. P. Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering / E. P. da Silva, M. Chaves, G. J. da Silva

- et al. // *Materials Sciences and Applications* – 2013. – Vol. 4. – P. 761–767. doi: 10.4236/msa.2013.412096.
9. Manoharan C. Characterization and study of antibacterial activity of spray pyrolysed ZnO:Al thin film / C. Manoharan, G. Pavithra, M. Bououdina et al. // *Appl. Nanosci.* – 2016. – Vol. 6. – P. 815–825. doi: 10.1007/s13204-015-0493-8.
 10. Jamal R. K. Optical properties of nanostructured ZnO prepared by a pulsed laser deposition technique / R. K. Jamal, M. A. Hameed, and K. A. Adem // *Mater. Lett.* – 2014. – Vol. 132. – P. 31–33. doi: 10.1016/j.matlet.2014.06.047.
 11. Ng Z. N. Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol-gel spin coating technique / Z. N. Ng, K. Y. Chan, C. Y. Low, S. A. Kamaruddin, M. Z. Sahdan // *Ceram. Int.* – 2015. – Vol. 41. – P. 254–258. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.183.
 12. Kuprenaite S. Properties of In-, Ga- and Al-doped ZnO films grown by aerosol-assisted MOCVD: Influence of deposition temperature, doping level and annealing / S. Kuprenaite, T. Murauskas, A. Abrutis, V. Kubilius, Z. Saltyte, V. Plausinaitiene // *Surf. Coat. Technol.* – 2015 – Vol. 271. – P. 156–164. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.052.
 13. Kapustianyk V. B. Effect of Dopants and Surface Morphology on the Absorption Edge of ZnO Films Doped with In, Al, and Ga / V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, V. P. Rudyk et al. // *J. Appl. Spectrosc.* – 2015. – Vol. 82. – P. 153–156. doi: 10.1007/s10812-015-0079-y.
 14. Berrezoug H. I. First principle study of structural stability, electronic structure and optical properties of Ga doped ZnO with different concentrations / H. I. Berrezoug, A. E. Merad, M. Aillerie, A. Zerga // *Mater. Res. Express* – 2017. – Vol. 4. – P. 035901. doi: 10.1088/2053-1591/aa6076.
 15. Wu H.-Ch. Effects of Al-Impurity Type on Formation Energy, Crystal Structure, Electronic Structure, and Optical Properties of ZnO by Using Density Functional Theory and the Hubbard-U Method / H.-Ch. Wu, H.-H. Chen and Yu Zhu // *Materials* – 2016. – Vol. 9. – P. 647. doi: 10.3390/ma9080647.
 16. Hou Q. First-principles research on the optical and electrical properties and mechanisms of In-doped ZnO / Q. Hou, D. Xi, W. Li, X. Jia, Z. Xu // *Physica B: Condens. Matter.* – 2018. – Vol. 537. – P. 258. doi: 10.1016/j.physb.2018.02.026.
 17. Бовгира О. Вплив сильного легування атомами In, Ga та Al на електронну структуру ZnO: розрахунок з перших принципів / О. Бовгира, М. Коваленко, Р. Бовгира, В. Дзіковський // *Журнал фізичних досліджень.* -- 2019. -- т. 23, № 4. -- С. 4301. doi: 10.30970/jps.23.4301.
 18. Petrus R. Surface-barrier Structures Au/n-CdS: Fabrication and Electrophysical Properties / R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba et al. // *J. Nano Electron. Phys.* – 2019. – Vol. 11. – P. 03020. doi: 10.21272/jnep.11(3).03020.
 19. Danylov A. B. Influence of Annealing on the Structure of Ultrathin Gold Films on the Surface of Glass and CdS Substrates / A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus et al. // *J. Nano Electron. Phys.* – 2018. – Vol. 10. – P. 05011. doi: 10.21272/jnep.10(5).05011.
 20. Petrus R. Y. Optical-Energy Properties of CdS Thin Films Obtained by the Method of High-Frequency Magnetron Sputtering / R. Y. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba et al. // *Opt. Spectrosc.* – 2019. – Vol. 126. – P. 220–225. doi: 10.1134/S0030400X19030160.

21. Giannozzi P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. // *J. Phys. Condens. Matter* – 2017. – Vol. 29. – P. 465901. doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
22. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B* – 1990. – Vol. 41. – P. 7892. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
23. Qu X. First-principles study of the electronic structure of Al and Sn co-doping ZnO system / X. Qu, S. Lu, D. Jia, S. Zhou, Q. Meng // *Materials Science in Semiconductor Processing* – 2013. – Vol. 16. – P. 1057–1062. doi: 10.1016/j.mssp.2013.04.002.
24. Sheetz M. Defect-induced optical absorption in the visible range in ZnO nanowires / M. Sheetz, I. Ponomareva E. Richter, A. N. Andriotis, M. Menon // *Phys. Rev. B* – 2009. – Vol. 80. – P. 195314. doi: 10.1103/PhysRevB.80.195314.
25. Wu H.-Ch. Effects of Ga concentration on electronic and optical properties of Ga-doped ZnO from first principles calculations / H.-Ch. Wu, H.-H. Chen and Yu Zhu // *Materials* – 2016. – Vol. 9. – P. 647. doi: 10.3390/ma9080647.
26. Bovgyra O. V. First principles DFT + U calculations of the electronic properties of ZnO/GaN heterostructure / O. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko, V. Ye. Dzikovskyi, A. P. Vaskiv, M. Ya. Sheremeta // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2020. – Vol. 12. – P. 05003. doi: 10.21272/jnep.12(5).05003.
27. Kovalenko M. Electronic structure of ZnO thin films doped with group III elements / M. Kovalenko, O. Bovgyra, A. Franiv, V. Dzikovskyi // *Materials Today: Proceeding*. – 2021. – Vol. 35. – P. 604–608. doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.274.
28. Mang A. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure / A. Mang, K. Reimann, St. Rubenacke // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 94. – P. 251–254. doi: 10.1016/0038-1098(95)00054-2.
29. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* – 1918. – Vol. 1918. – P. 98–100.
30. Prabahar S. CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis / S. Prabahar, and M. Dhanam // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – Vol. 285. – P. 41–48. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.008.
31. Treharne R. E. Optical Design and Fabrication of Fully Sputtered CdTe/CdS Solar Cells / R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose et al. // *J. Phys: Conf. Ser.* – 2011. – Vol. 286. – P. 012038. doi: 10.1088/1742-6596/286/1/012038.
32. Ganesh T. Effect of Al dopant concentration on structural, optical and photoconducting properties in nanostructured zinc oxide thin films / T. Ganesh, S. Rajesh, F. P. Xavier // *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* – 2013. – Vol. 16. – P. 295–302. doi: 10.1016/j.mssp.2012.10.008.
33. Gabás M. Differences in n-type doping efficiency between Al- and Ga-ZnO films / M. Gabás, A. Landa-Cánovas, J. L. Costa-Krämer et al. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – P. 163709. doi: 10.1063/1.4803063.
34. Bouderbala M. Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin film / M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A. H. Reshak,

- M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali // *Physica B*. – 2008. – Vol. 403. – P. 3326. doi: 10.1016/j.physb.2008.04.045.
35. Moss T. A Relationship between the Refractive Index and the Infra-Red Threshold of Sensitivity for Photoconductors / T. Moss // *Proc. Phys. Soc. B*. – 1950. – Vol. 63(3). – P. 167. doi: 10.1088/0370-1301/63/3/302.
36. Ravindra N. M. On the Penn Gap in Semiconductors / N. M. Ravindra, S. Auluck, and V. K. Srivastava // *Phys. Stat. Sol. (B)*. – 1979. – Vol. 93. – P. K155. doi: 10.1002/pssb.2220930257.
37. Herve P. J. L. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors / P. J. L. Herve, and L. K. J. Vandamme // *Infrared Phys.* – 1994. – Vol. 35. – P. 609. doi: 10.1016/1350-4495(94)90026-4.
38. Herve P. J. L. Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors / P. J. L. Herve, and L. K. J. Vandamme // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77. – P. 5476. doi: 10.1063/1.359248.
39. Tripathy S. K. Refractive indices of semiconductors from energy gaps / S. K. Tripathy // *Optical materials*. – 2015. – Vol. 46. – P. 240–246. doi: 10.1016/j.optmat.2015.04.026.
40. Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb / E. Burstein // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 93. – P. 632. doi: 10.1103/PhysRev.93.632.
41. Moss T. S. The interpretation of the properties of indium antimonide / T. S. Moss // *Proc. Phys. Soc. Lond. B* – 1954. – Vol. 67. – P. 77. doi: 10.1088/0370-1301/67/10/306.

References

1. A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy and M. El Okr, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **131**, 512 (2014) doi: 10.1016/j.saa.2014.04.020.
2. O. Dobrozhan, O. Diachenko, M. Kolesnyk, A. Stepanenko, S. Vorobiov, P. Baláž, S. Plotnikov, A. Opanasyuk. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **102**, 104595 (2019). doi: 10.1016/j.mssp.2019.104595.
3. V. M. Zhyrovetsky, D. I. Popovych, S. S. Savka and A. S. Serednytski, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 132 (2017). doi: 10.1186/s11671-017-1891-5.
4. R. V. Bovhyra, S. I. Mudry, D. I. Popovych, S. S. Savka, A. S. Serednytski and Yu. I. Venhryn, *Appl. Nanosci.* **9**, 775-780 (2019). doi: 10.1007/s13204-018-0697-9.
5. N. Bouchenak Khelladi and N. E. Chabane Sari, *Advances in Materials Science* **13**, 21–29 (2013). doi: 10.2478/adms-2013-0003.
6. A. Samavati, Z. Samavati, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, Mukhlis A. Rahman, A. K. Zulhairun, and I. S. Amiri, *RSC Adv.* **7**, 35858-35868 (2017). doi: 10.1039/C7RA04963C.
7. D. H. Zhang, T. L. Yang, J. Ma, Q. P. Wang, R. W. Gao, H. L. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **158**, 43–48 (2000). doi: 10.1016/S0169-4332(99)00591-7.
8. E. P. da Silva, M. Chaves, G. J. da Silva, L. Baldo de Arruda, P. Lisboa-Filho, S. Durrant and J. Bortoleto, *Materials Sciences and Applications* **4**, 761–767 (2013). doi: 10.4236/msa.2013.412096.

9. C. Manoharan, G. Pavithra, M. Bououdina, S. Dhanapandian and P. Dhamodharan, *Appl. Nanosci.* **6**, 815–825 (2016). doi: 10.1007/s13204-015-0493-8.
10. R. K. Jamal, M. A. Hameed, and K. A. Adem, *Mater. Lett.* **132**, 31–33 (2014). doi: 10.1016/j.matlet.2014.06.047.
11. Z. N. Ng, K. Y. Chan, C. Y. Low, S. A. Kamaruddin, M. Z. Sahdan, *Ceram. Int.* **41**, 254–258 (2015). doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.183.
12. S. Kuprenaite, T. Murauskas, A. Abrutis, V. Kubilius, Z. Saltyte, V. Plausinaitiene, *Surf. Coat. Technol.* **271**, 156–164 (2015). doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.052.
13. V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, V. P. Rudyk, B. Y. Kulyk and M. S. Rudko, *J. Appl. Spectrosc.* **82**, 153–156 (2015). doi: 10.1007/s10812-015-0079-y.
14. H. I. Berrezoug, A. E. Merad, M. Aillerie, A. Zerga, *Mater. Res. Express* **4**, 035901 (2017). doi: 10.1088/2053-1591/aa6076.
15. H.-Ch. Wu, H.-H. Chen and Yu Zhu, *Materials* **9**, 647 (2016). doi: 10.3390/ma9080647.
16. Q. Hou, D. Xi, W. Li, X. Jia, Z. Xu, *Physica B: Condens. Matter.* **537**, 258 (2018). doi: 10.1016/j.physb.2018.02.026.
17. О. Бовгира, М. Коваленко, Р. Бовгира, В. Дзіковський, *Журнал фізичних досліджень* **23**(4), 4301 (2019). doi: 10.30970/jps.23.4301.
18. R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, F. Honchar, R. Lys, *J. Nano Electron. Phys.* **11**, 03020 (2019). doi: 10.21272/jnep.11(3).03020.
19. A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus, V. G. Haiduchok, *J. Nano Electron. Phys.* **10**, 05011 (2018). doi: 10.21272/jnep.10(5).05011.
20. R. Y. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, *Opt. Spectrosc.* **126**, 220–225 (2019). doi: 10.1134/S0030400X19030160.
21. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, and M. Cococcioni, *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017). doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
22. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990). doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
23. X. Qu, S. Lu, D. Jia, S. Zhou, Q. Meng, *Materials Science in Semiconductor Processing* **16**, 1057–1062 (2013). doi: 10.1016/j.mssp.2013.04.002.
24. M. Sheetz, I. Ponomareva E. Richter, A. N. Andriotis, M. Menon, *Phys. Rev. B* **80**, 195314 (2009). doi: 10.1103/PhysRevB.80.195314.
25. H.-Ch. Wu, H.-H. Chen and Yu Zhu, *Materials* **9**, 647 (2016). doi: 10.3390/ma9080647.
26. O. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko, V. Ye. Dzikovskyi, A. P. Vaskiv, M. Ya. Sheremeta, *J. Nano-Electron. Phys.* **12**, 05003 (2020). doi: 10.21272/jnep.12(5).05003.
27. M. Kovalenko, O. Bovgyra, A. Franiv, V. Dzikovskyi, *Materials Today: Proceedings* **35**, 604–608 (2021). doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.274.
28. A. Mang, K. Reimann, St. Rubenacke, *Solid State Commun.* **94**, 251–254 (1995). doi: 10.1016/0038-1098(95)00054-2.
29. P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98–100 (1918).

30. S. Prabahar, and M. Dhanam, *J. Cryst. Growth.* **285**, 41–48 (2005). doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.008.
31. R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo and D. Lane, *J. Phys: Conf. Ser.* **286**, 012038 (2011). doi: 10.1088/1742-6596/286/1/012038.
32. T. Ganesh, S. Rajesh, F. P. Xavier, *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* **16**, 295–302 (2013). doi: 10.1016/j.mssp.2012.10.008.
33. M. Gabás, A. Landa-Cánovas, J. L. Costa-Krämer, F. Agulló-Rueda, A. R. González-Elipe, P. Díaz-Carrasco, J. Hernández-Moro, I. Lorite, P. Herrero, P. Castellero, A. Barranco, and J. R. Ramos-Barrado, *J. Appl. Phys.* **113**, 163709 (2013). doi: 10.1063/1.4803063.
34. M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A. H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Physica B.* **403**, 3326 (2008). doi: 10.1016/j.physb.2008.04.045.
35. T. Moss, *Proc. Phys. Soc. B.* **63**(3), 167 (1950). doi: 10.1088/0370-1301/63/3/302.
36. N. M. Ravindra, S. Auluck, and V. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (B)* **93**, K155 (1979). doi: 10.1002/pssb.2220930257.
37. P. J. L. Herve, and L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys.* **35**, 609 (1994). doi: 10.1016/1350-4495(94)90026-4.
38. P. J. L. Herve, and L. K. J. Vandamme, *J. Appl. Phys.* **77**, 5476 (1995). doi: 10.1063/1.359248.
39. S. K. Tripathy, *Optical materials* **46**, 240–246 (2015). doi: 10.1016/j.optmat.2015.04.026.
40. E. Burstein, *Phys. Rev.* **93**, 632 (1954). doi: 10.1103/PhysRev.93.632.
41. T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. Lond. B* **67**, 77 (1954). doi: 10.1088/0370-1301/67/10/306.

Стаття надійшла до редколегії: 25.10.2022

Прийнята до друку: 23.11.2022

Crystal structure and optical properties of Al-doped ZnO thin films: first-principle modelling and experiment

V. Dzikovskyi¹, O. Bovgyra¹, M. Kovalenko¹, A. Kashuba²,
I. Semkiv², N. Pokladok²

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv, Ukraine, 79005
e-mail: oleh.bovgyra@lnu.edu.ua*

² *Lviv Polytechnic National University,
12 S. Bandera Str., Lviv, Ukraine, 79013*

Al-doped ZnO (ZnO: Al) thin films were prepared using high-frequency magnetron sputtering. The phase analysis and crystal structure refinement are carried out using X-ray diffraction data. The film thickness was obtained by analyzing ZnO: Al films' optical interference transmission spectra. The average grain size of the films was established using the Scherrer formula. The strain and the dislocation density are also calculated. The optical transmittance of the received sample in the visible and near-infrared regions is investigated at room temperature. The integral optical transmittance and the bandgap value of Al-doped ZnO films are determined. The obtained value of the optical bandgap is 3.26 eV. Based on our experimental results, the refractive index and the high-frequency dielectric constant were evaluated using different relations, particularly Tripathy, Moss, Ravindra, and Herve-Vandamme. Comparing our results with other experimental data, we can conclude that the Herve-Vandamme relation most accurately allows us to establish the value of the refractive index. In addition, the structural, electronic, and optical properties of zinc oxide thin films with Al-doping have been investigated with density functional theory (DFT) calculations with Hubbard U corrections. We found that the position of the Fermi level of the Al-doped sample was shifted to a higher energy level compared with the undoped material. The calculated results show that the optical bandgap of ZnO: Al is in good agreement with the experimental one. Also should be noted, that around the Fermi level of Al-doped ZnO emerged the shallow donor states from mainly 3s-Al states. Transmission spectra for ZnO doped with Al atoms in the visible and ultraviolet regions were calculated. The results of the calculations showed that in the visible region of the spectrum, the optical transmittance is 85 %, while in the ultraviolet region – 77 %, which correlates well with experimental data. In general, all our theoretical results explain well the trend of changes in the corresponding experimental results.

Key words: doped ZnO, bandgap, optical transmittance, density functional theory.