

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА, ДОПИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ И СУРЬМОЙ

¹А. И. Гаврилов, ²А. Н. Баранов, ^{2,3}Б. Р. Чурагулов, ⁴Б. П. Михайлов

¹Факультет Наук о Материалах, Московский Государственный Университет им.
М. В. Ломоносова

²Химический факультет, Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

⁴Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

¹gavrilov@inorg.chem.msu.ru

PACS 81.07.Gf

Гидротермальным (ГТ) методом получены наноструктуры оксида цинка, ориентированные на подложках из металлического цинка (в том числе допированного алюминием и сурьмой). Установлено, что оптимальные параметры синтеза ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6\text{ч}$, концентрация раствора ЭДА $C = 4,5\text{М}$) способствует образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Согласно данным РФА, фотолюминесцентной и КР-спектроскопии, свойства наностержней ZnO, допированных алюминием или сурьмой, изменяются в зависимости от концентрации допанта.

Ключевые слова: наностержни, оксид цинка, гидротермальный синтез.

1. Введение

В последние годы большой интерес вызывает получение и исследование свойств функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами. Это относится и к материалам на основе оксида цинка. Согласно литературным данным, одномерные наноструктуры на основе оксида цинка, такие как стержни, трубки и др., широко используются в электронных и оптоэлектронных устройствах [1], в газовых и ионоселективных сенсорах [2, 3], полевых транзисторах [4], солнечных батареях [5], а также в качестве фотокатализаторов [6].

Одним из важных направлений исследований оксида цинка является изучение зависимости строения и морфологии его частиц от условий синтеза и содержания различных добавок, то есть допирования, которое является эффективным методом регулирования оптических, электрических и магнитных свойств, это позволяет получать образцы с заданными свойствами для конкретного практического применения. Типичными допантами, увеличивающими концентрацию носителей заряда ZnO, являются элементы III (Al, In, Ga) группы, а допанты V группы вводят для изменения типа носителей заряда от электронного к дырочному (N, P, As, Sb) [7].

Для получения нанокристаллического оксида цинка используются такие методы, как синтез из газовой фазы (CVD и PVD) [8] и из растворов, включая темплатный метод,

электрофоретическое осаждение и др. Особый интерес представляет метод гидротермальной кристаллизации [9], который позволяет варьировать в достаточно широких пределах форму и размеры получаемых кристаллитов за счет изменения температуры, состава растворов, вести процесс при относительно низких температурах (ниже 300°C). Одним из наиболее перспективных и в то же время относительно малоизученных методов синтеза оксида цинка в гидротермальных условиях является рост наноструктур ZnO на подложке металлического цинка в присутствии органических реагентов. Предполагается, что использование подобного подхода позволит синтезировать упорядоченные полупроводниковые наноструктуры на проводящих металлических подложках, а получаемые материалы могут найти применение в перспективных оптоэлектронных устройствах.

Целью настоящей работы является получение квазиодномерных наноструктур ZnO на подложках из металлического цинка, легированного алюминием и сурьмой, гидротермальным методом при оптимальных параметрах и установление взаимосвязи между концентрацией допанта, микроморфологией и оптическими характеристиками ориентированных наностержней ZnO.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов

Для проведения гидротермального синтеза использовали следующие реактивы: цинковые пластины (99,999%, Sigma-Aldrich) толщиной 0,25 мм и размером 5×5 мм², этилендиамин (ч.д.а.) и дистиллированную воду. Предварительно готовили растворы этилендиамина (ЭДА) различной концентрации в воде. Были проведены синтезы, в которых в качестве исходного прекурсора использовались подложки из металлического цинка и из сплавов цинка с алюминием и сурьмой, приготовленные методом вакуумной плавки в Институте металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН. Концентрации алюминия в сплавах подбирались таким образом, чтобы они были несколько меньше эвтектической концентрации (2,4% Al [10]). В случае сплавов с сурьмой один состав обладал концентрацией несколько меньшей, чем эвтектический (1,4% Sb [10]), другой – несколько большей. На первом этапе была приготовлена шихта для 4 составов. Содержание алюминия по шихте составляло 1 и 2 ат% (образцы Zn1%Al и Zn2%Al), а содержание сурьмы 1 и 3 ат% (образцы Zn1%Sb и Zn3%Sb). Шихту помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до 5·10⁻² мм рт.ст., а затем отпайвали. Для сплавления компонентов шихты ампулу помещали в вертикальную электропечь с температурой 600–700°C. Выдержка при указанных температурах составляла 0,5 часа, охлаждение проводилось вместе с печью. Слитки сплавов были разрезаны методом электроэрозионной резки на круглые пластины толщиной 200–300 мкм. После этого проводилась их шлифовка и полировка на наждачной бумаге различной зернистости. Затем, образцы, содержащие добавки алюминия, были подвергнуты холодной прокатке до толщины 100 мкм. Образцы, легированные сурьмой, из-за высокой хрупкости не могли быть подвержены процессу прокатки. Рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) образцов Zn1%Al, Zn2%Al, Zn1%Sb, Zn3%Sb подтвердил наличие алюминия или сурьмы в образцах, соответственно. Средний атомный процент цинка и алюминия 98,1% и 1,9% для образца Zn1%Al; 97,5% и 2,5% для образца Zn2%Al. Средний атомный процент цинка и сурьмы составлял 98,7% и 1,3% для Zn1%Sb; 97,1% и 2,9% для Zn3%Sb.

Металлические подложки предварительно промывались дистиллированной водой и ацетоном, затем закреплялись в специальном держателе. После этого тефлоновую ячейку

заполняли раствором реагента и помещали в автоклав микрореактора «Раар 4593» с автоматическим режимом выхода на нужную температуру и поддержания изотермического режима (при температуре 180°C погрешность поддержания и измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, погрешность измерения давления $\pm 0,1$ МПа), продолжительность синтеза 6 ч, степень заполнения автоклава 70%). По окончании гидротермального синтеза автоклав вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры, извлекали тefлоновую ячейку с подложкой, которую промывали ацетоном, дистиллированной водой и сушили на воздухе при 60°C.

2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследования фазового состава проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Япония) с вращающимся анодом. Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения (ср. длина волны $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток трубки 250 мА. Съёмку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 20 - 70^\circ$, шаг по $2\theta - 0,02^\circ$, скорость регистрации спектров — $5^\circ/\text{мин}$.

Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных ICDD JCPDS PDF-2 в пакете программ Win XPOW.

2.3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5–20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $50000\times$ и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

2.4. Спектраскопия образцов

Спектроскопия комбинационного рассеивания (КР)

Спектры комбинационного рассеяния были получены на рамановском микроскопе Renishaw InVia с использованием лазера с длиной волны 514 нм (Ar, 20 мВт) с варьiruемой с помощью фильтров мощностью в интервале 0,00005 — 100%. Исследование образцов осуществлялось в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DMLM. Фокусное расстояние составляло 250 мм, размер пучка лазера изменялся от 1 до 300 мкм. В качестве детектора использовали CCD-камеру (576×384 пикселей). Калибровку шкалы осуществляли с использованием стандартного образца — монокристаллического кремния (520 см^{-1}).

Фотолюминесцентная спектроскопия

Измерения фотолюминесцентных (ФЛ) свойств полученных образцов проводили на фотолюминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55. Для подавления паразитного излучения использовали фильтр UG-5. Съёмку производили в двух режимах: сканирование по спектру испускания (при фиксированной длине волны возбуждения), сканирование по спектру возбуждения (варьировали длину волны возбуждения и регистрировали изменение интенсивности испускания света с фиксированной длиной волны). Длина волны возбуждающего излучения составляла 300 нм, испущенное излучение регистрировали в диапазоне 350–700 нм.

3. Результаты и обсуждение

Отдельные полученные результаты, в частности по исследованию влияния параметров гидротермального (ГТ) и гидротермально-микроволнового (ГТМВ) синтеза на микроморфологию наностержней ZnO, выращенных на подложке из металлического цинка, представлены в [11], где были определены оптимальные условия гидротермального синтеза вертикально ориентированных к поверхности цинковой фольги наностержней ZnO: $T = 180^\circ\text{C}$, продолжительность синтеза $t = 6$ ч, концентрация раствора этилендиамина ЭДА $C = 4,5$ М. Поэтому в настоящей публикации основное внимание уделено сравнению результатов по микроморфологии, физико-химическим и оптическим свойствам образцов, полученных на подложках из сплавов цинка с алюминием или сурьмой в диапазоне составов от 0 до 3%.

Синтез и исследование наноструктур оксида цинка, легированных алюминием. По данным РЭМ, в результате гидротермальной обработки при оптимальных параметрах (в среде 4,5 М раствора ЭДА, $T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч) сплавов цинка с алюминием происходит формирование ориентированных наноструктур ZnO (образцы 2 и 3, табл. 1), кроме того в обоих случаях на концах некоторых стержней наблюдается формирование сферических частиц (рис. 1). Размеры синтезированных стержней ZnO представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Фазовый состав и микроморфология образцов, полученных гидротермальным методом на подложке из металлического цинка и на подложках из сплавов цинка с алюминием и сурьмой

Образец	Прекурсор	Условия синтеза	Размер частиц (РЭМ), ($\pm 10\%$)	Фазовый состав
1	Zn(фольга), ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1,2\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк
2	Zn1%Al, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ AlOOH(боемит)
3	Zn2%Al, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ AlOOH(боемит)
4	Zn1%Sb, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ Sb _{мет.}
5	Zn3%Sb, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ Sb _{мет.}

По данным РСМА, в результате гидротермального синтеза средний атомный процент цинка и алюминия в образцах ZnO составляет: 43,3 % и 1,03% (Al/Zn $\sim$ 2,4%) для образца 2 и 36,7% и 2,13% (Al/Zn $\sim$ 5,5%) для образца 3.

По данным РФА, на рентгенограмме образцов 2 и 3 помимо пиков ZnO и металлического цинка присутствует слабые пики, относящиеся к метагидроксиду алюминия AlO(OH) (ортогональная модификация — боемит, пространственная группа: C_{mc2} ; $a = 3,69$ Å,

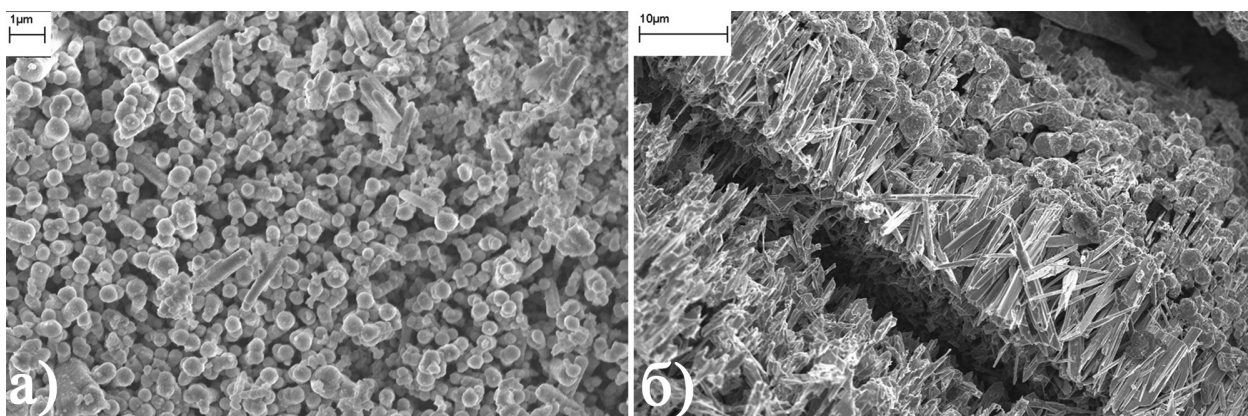


РИС. 1. Микрофотографии (РЭМ) образцов 2(а) и 3(б), полученных гидротермальной обработкой подложек $\text{Zn1\%Al}$ и $\text{Zn2\%Al}$, соответственно

$b = 12,24 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$, JCPDS карточка № 72–359). Для исследования влияния добавок алюминия был проведен модельный эксперимент (при тех же параметрах синтеза), в котором в качестве исходной подложки служил металлический алюминий. В результате гидротермальной обработки алюминиевой фольги на поверхности подложки образуются наностержни, длина (L) и ширина (W) которых — $300 \div 1000 \text{ нм}$ и $50\text{--}300 \text{ нм}$, соответственно. По данным РФА, полученные наностержни представляют собой модификацию метагидроксида алюминия AlO(OH) — боемит. Следует отметить, что согласно [12], в результате гидротермальной обработки алюминиевой фольги в растворе ЭДА образовывались наностержни гидроксида алюминия. Таким образом, согласно полученным данным и проведенному модельному эксперименту было показано, что наличие добавок алюминия не приводит к существенному изменению морфологии и фазового состава полученных стержней ZnO . В связи с этим, было проведено изучение возможности внедрения алюминия в структуру оксида цинка.

По данным РФА, происходит сдвиг максимумов пиков ZnO в сторону меньших углов для образца 2, что может свидетельствовать о частичном замещении цинка на алюминий в структуре оксида цинка. В тоже время для образца 3 сдвиг происходит в сторону больших углов. Были подсчитаны параметры и объем элементарной ячейки для синтезированных образцов (табл. 2): объем элементарной ячейки в случае образца 2 незначительно уменьшается, а в случае образца 3 — увеличивается.

Для дальнейшего изучения вхождения алюминия в структуру оксида цинка полученные образцы были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Частоты, проявляющиеся в спектрах КР (рис. 2) при $378, 410, 437 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ и E_2 колебательным модам цинкита, соответственно [13, 14]. Пик на 331 см^{-1} появляется из-за происходящих мультифононных процессов [13].

Следует отметить, что в спектрах образцов 2 и 3 не было обнаружено колебательных мод, соответствующих какой-либо алюминий содержащей фазе. Два широких пика с центрами в 555 и 671 см^{-1} , появляющиеся в спектре образца 3 принято связывать с большой концентрацией точечных дефектов [15].

Большое количество дефектов также подтверждается увеличением интенсивности пиков в сине-зеленой области в спектрах фотолюминисценции образцов 2 и 3 (рис. 3). Следует отметить сдвиг пиков, соответствующих рекомбинации экситонов для образцов 2 и 3, максимумы которых расположены при 375 и 385 нм , соответственно. Сдвиг на 6 нм

ТАБЛИЦА 2. Параметры и объем элементарной ячейки образцов 1–5

Образец	Параметры и объем элементарной ячейки (в скобках указана величина погрешности)		
	a, Å	c, Å	V, Å ³
1	3,2512 (7)	5,2105 (11)	47,698 (14)
2	3,2490 (4)	5,2080 (6)	47,609 (8)
3	3,2530 (16)	5,2129 (24)	47,77 (3)
4	3,2518 (11)	5,2104 (17)	47,715 (23)
5	3,2548 (25)	5,219 (5)	47,88 (5)

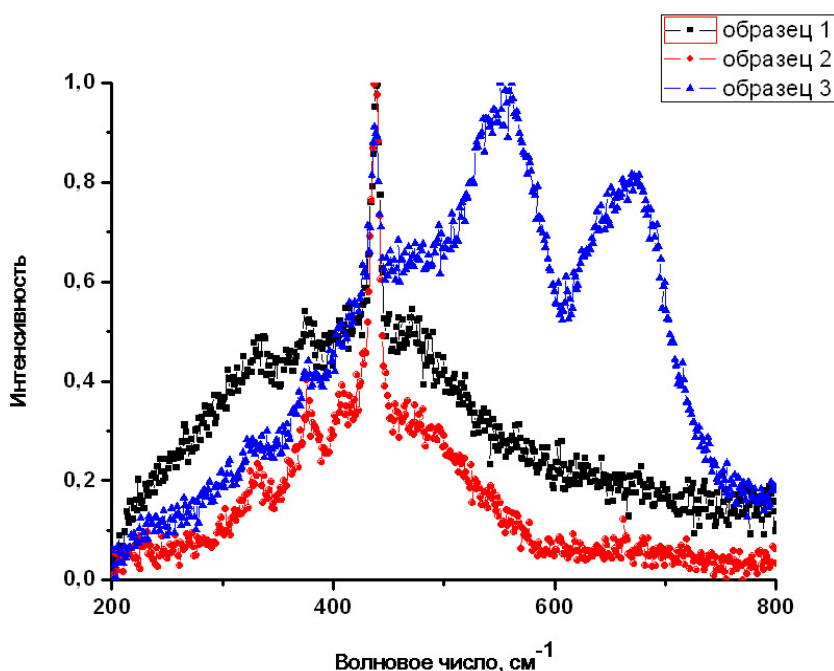


Рис. 2. КР-спектры образцов 1, 2 и 3

в УФ-область для образца 2 может свидетельствовать о вхождении алюминия в структуру оксида цинка.

Таким образом, на основании данных, полученных методами РФА, КР- и ФЛ- спектроскопии можно высказать предположение, что в случае образца 2 происходит вхождение алюминия в структуру оксида цинка. В случае образца 3 наблюдается иная картина. Согласно данным КР- и ФЛ- спектроскопии (наличие добавочного пика в КР-спектре образца 3, увеличение интенсивности пиков в сине-зеленой области спектра люминесценции), гидротермальный синтез в этом случае приводит к формированию стержней оксида цинка.

Синтез и исследование наноструктур оксида цинка, легированных сурьмой. По данным РЭМ, в результате гидротермальной обработки образцов Zn1%Sb и Zn3%Sb в 4,5 М

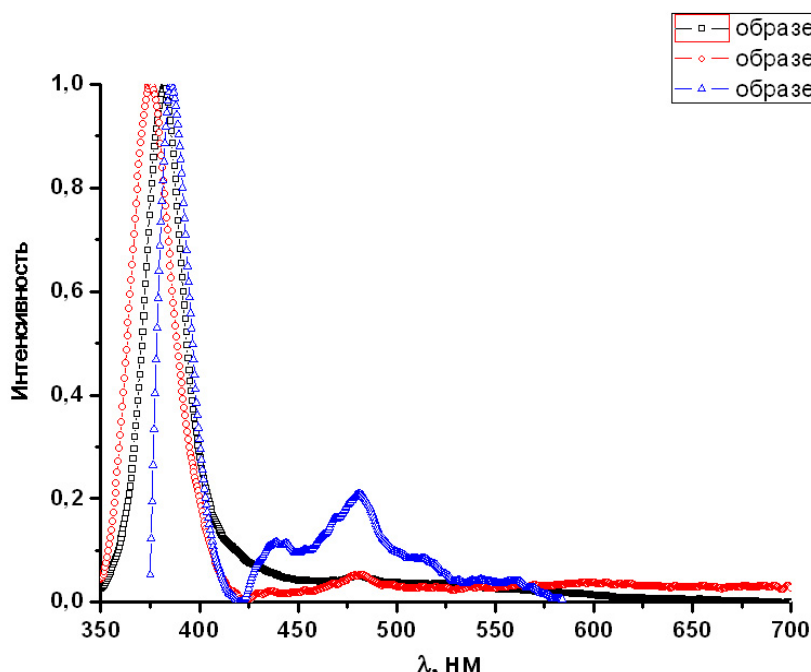
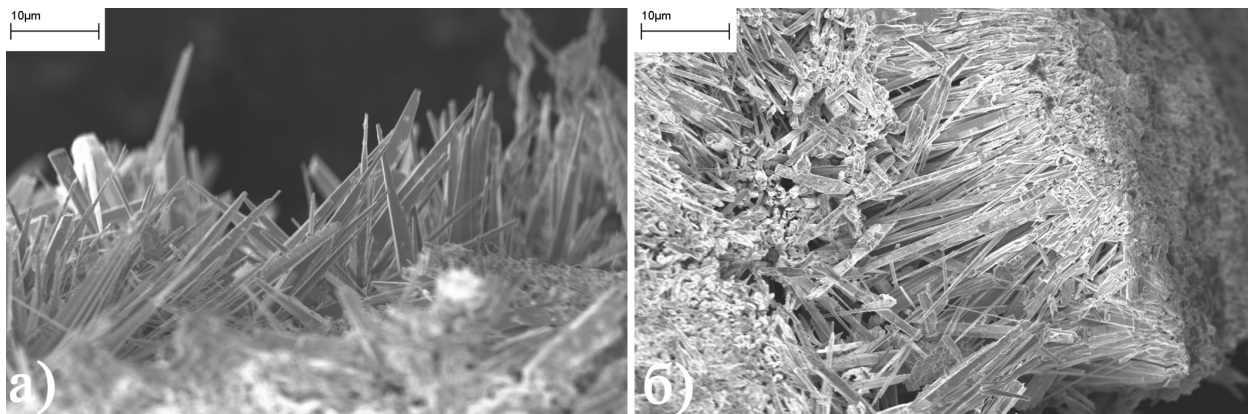


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов 1, 2 и 3

растворе ЭДА ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч) происходит формирование ориентированных наноструктур ZnO (образцы 4 и 5, соответственно), образование каких-либо других частиц не наблюдается (рис. 4). Размеры синтезированных стержней ZnO представлены в табл. 1.

По данным РСМА, в результате гидротермального синтеза средний атомный процент цинка и сурьмы в образцах ZnO составляет: 53,78% и 0,1% ($\text{Sb/Zn} \sim 0,2\%$) для образца 4 и 41,0% и 2,38% ($\text{Sb/Zn} \sim 5,8\%$) для образца 5. Следует отметить, что согласно литературным данным [16], использование в качестве исходных прекурсоров водных растворов солей сурьмы приводит к формированию наностержней оксида цинка лишь с малыми концентрациями допанта ($\sim 0,1$ ат%).

По данным РФА на рентгенограмме образцов 4 и 5 помимо пиков ZnO и металлического цинка присутствует слабые пики, относящиеся к металлической сурьме (пространственная группа: $R\bar{3}m$; $a = 4,307\text{\AA}$, $c = 11,273\text{\AA}$, JCPDS карточка № 35-732).

Рис. 4. Микрофотографии (РЭМ) образцов 4(а) и 5 (б), полученных гидротермальной обработкой подложек $\text{Zn1\%Sb}$ и $\text{Zn3\%Sb}$, соответственно

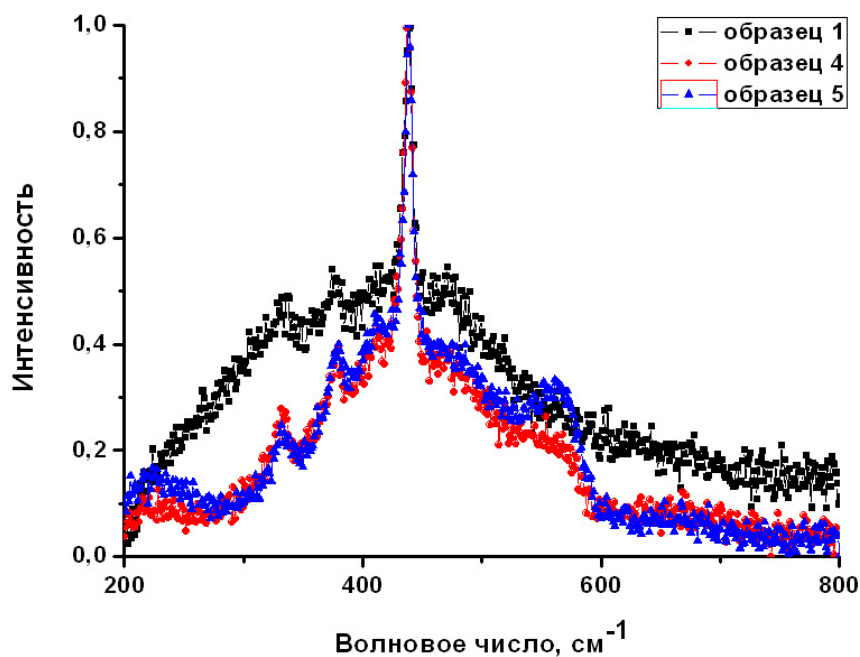


Рис. 5. КР-спектры образцов 1, 4 и 5

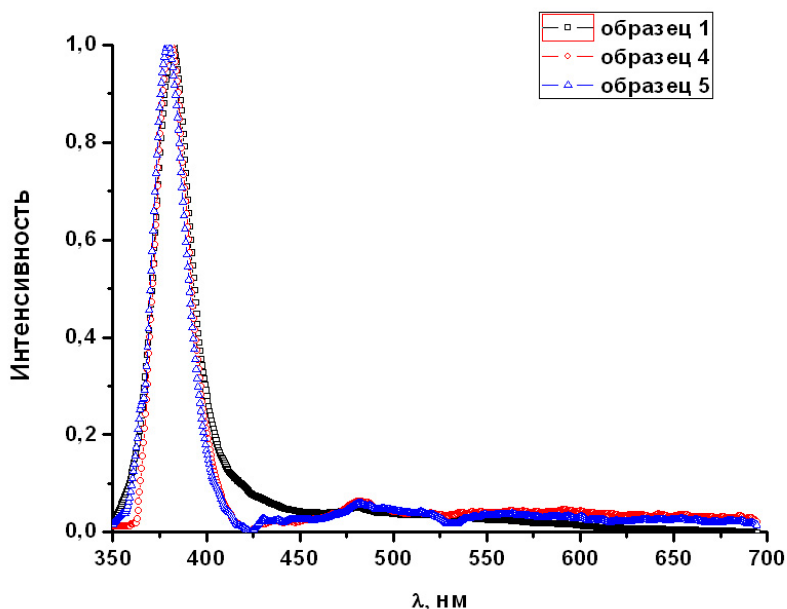


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции образцов 1, 4 и 5

По данным РФА, происходит сдвиг максимумов пиков ZnO в сторону больших углов для обоих образцов, что может свидетельствовать о частичном вхождении сурьмы в структуру оксида цинка. Были подсчитаны параметры и объем элементарной ячейки для синтезированных образцов (табл. 2). Таким образом, согласно данным РФА, происходит увеличение параметров и объема элементарной ячейки.

Для дальнейшего изучения вхождения сурьмы в структуру оксида цинка полученные образцы были исследованы с помощью КР-спектроскопии (рис 5). Как и в случае образцов 2 и 3, допированных алюминием, на КР-спектрах образцов 4 и 5 присутствуют частоты на 378, 410, 437 см^{-1} , которые могут быть отнесены к $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ и E_2 колебательным модам цинкита, соответственно [13, 14]. Пик на 331 см^{-1} появляется из-за происходящих мультифононных процессов [15].

Следует отметить, что в спектрах образцов 4 и 5 не было обнаружено колебательных мод, соответствующих какой-либо фазе, содержащей сурьму (рис. 5). Кроме того в спектрах допированных образцов присутствует широкий пик с центром в 561 см^{-1} , интенсивность которого увеличивается при увеличении концентрации допанта. Согласно [17], данный пик, характерный для образцов, допированных сурьмой, является суперпозицией пиков соответствующих точечным дефектам в оксиде цинка и $E_1(\text{LO})$ колебательной моде ZnO .

Увеличение дефектности также подтверждается незначительным увеличением интенсивности пиков в сине-зеленой области на спектрах фотolumинисценции образцов 4 и 5 (рис. 6).

Таким образом, на основании полученных данных (сдвиг максимумов пиков на рентгенограмме, наличие добавочного пика на КР-спектрах) можно высказать предположение, что в обоих случаях (образцы 4 и 5) происходит допирование оксида цинка сурьмой.

4. Выводы

В настоящей работе гидротермальным методом получены наноструктуры оксида цинка, ориентированные на подложках из металлического цинка (в том числе допированного алюминием и сурьмой). Выявлены оптимальные параметры синтеза ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч, концентрация раствора ЭДА $C = 4,5$ М), которые в случае образцов на подложке из металлического цинка способствуют образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Согласно данным РФА, фотolumинесцентной и КР-спектроскопии, свойства наностержней ZnO , допированных алюминием или сурьмой, систематически изменяются в зависимости от концентрации допанта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00463) и Программы Президента РФ по Поддержке ведущих научных школ (грант НШ-6143.2010.3).

Литература

- [1] Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers // *Science*. — 2001. — V. 292. — P. 1897-1899.
- [2] Rodriguez J. A., Jirsak T., Dvorak J., Sambasivan S., Fischer D. Reaction of NO_2 with Zn and ZnO : Photoemission, XANES, and Density Functional Studies on the Formation of NO_3 // *J. Phys. Chem. B*. — 2000. — V. 104. — P. 319-328.
- [3] Willander M. Zinc oxide nanowires: Controlled low temperature growth and some electrochemical and optical nano-devices // *J. of Material Chemistry*. — 2009. — V. 19. — P. 1006-1018.
- [4] Liu C. H., Zapfen J. A., Yao Y., Meng X. M., Lee C. S., Fan S. S., Lifshitz Y., Lee S. T. High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays // *Adv. Mater.* — 2003. — V. 15. — P. 838-841.
- [5] Law M., Greene L. E., Johnson J. C., Saykally R., Yang P. D. Nanowire dye-sensitized solar cells // *Nat. Mater.* — 2005. — V. 4. — P. 455-459.
- [6] Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited // *Appl. Catal. A: Gen.* — 2006. — V. 304. — P. 55-61.
- [7] Aoki T., Shimizu Y., Miyake A., Nakamura A., Nakanishi Y., Hatanaka Y. p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping // *Phys. Status Solidi (b)*. — 2002. — V. 229. — P. 911-914.
- [8] Zhong Lin Wang. Nanostructures of Zinc Oxide // *Materials Today*. — 2004. — V. 6. — P. 26-33.

- [9] Min Guo, Peng Diao, Shengmin Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions // *J. Solid State Chem.* — 2005. — V. 178. — P. 1864-1873.
- [10] Лякишев Н.П., Банных О.А. Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: «Машиностроение», 2000. — 448 с.
- [11] Гаврилов А.И., Баранов А.Н., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Получение ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка гидротермальной обработкой // *Доклады Академии Наук. Серия Химия.* — 2010. — Т. 432, № 4. — С. 486-489.
- [12] Dev A., Kar S., Chakrabarti S., Chaudhuri S. Optical and field emission properties of ZnO nanorod arrays synthesized on zinc foils by the solvothermal route // *Nanotechnology.* — 2006. — V. 17. — P. 1533-1540.
- [13] Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. Raman Effect in Zinc Oxide // *Phys. Rev.* — 1966. — V. 142. — P. 570-574.
- [14] Liang J., Liu J., Xie Q., Bai S., Yu W., Qian Y. Hydrothermal Growth and Optical Properties of Doughnut-Shaped ZnO Microparticles // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109. — P. 9463-9467.
- [15] Bundesmann C., Ashkenov N., Schubert M., Spemann D., Butz T., Kaidashev E. M., Lorenz M., and Grundmann M. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — V. 83. — P. 1974-1977.
- [16] Kortounova E.V., Lyutin V.I., Dubovskaya V.D. and Chvanski P.P. The growth of zinc oxide crystals with impurities // *High Pressure Res.* — 2001. — V. 20. — P. 175-183.
- [17] Viseu T., de Campos J. A., Rolo A. G., de Lacerda-Aroso T., Cerqueira M. F., Alves E. ZnO Thin Films Implanted with Al, Sb and P: Optical, Structural and Electrical Characterization // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* — 2009. — V. 9. — P. 3574-3577.