

بررسی اثر زمان لایه‌نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک

N:ZnO

سارا سادات پرهیزگار*، فاطمه مروتی

آزمایشگاه نانو 1، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

دریافت: 1397/05/05 ویرایش نهایی: 1397/11/29 پذیرش: 1397/12/25

چکیده

در این تحقیق لایه‌های نازک N:ZnO روی زیر لایه شیشه با استفاده از کندوپاش DC در فشار کاری 2×10^{-2} Torr در مخلوط گازهای آرگون و نیتروژن لایه‌نشانی شدند. ضخامت، ریخت‌شناسی، ساختار کریستالی و خواص اپتیکی لایه‌ها در سه زمان کندوپاش مختلف شناسایی شدند. با افزایش زمان لایه‌نشانی، ضخامت لایه‌ها، زبری سطح و ارتفاع دانه‌ها افزایش می‌یابد. لایه‌ها دارای بافت قوی کریستالی در راستای (002) با ساختار هگزاگونال (ورتسایت) هستند. با ورود نیتروژن به درون ساختار بلوری ZnO ثابت شبکه c نسبت به حالت ZnO خالص افزایش می‌یابد. شکاف باند اپتیکی لایه‌ها نزدیک 3/2 الکترون ولت به دست آمد که با افزایش ضخامت، افزایش یافت این نتیجه با طیفسنجی فوتولومینسانس تأیید شد. طیف رامان مؤید نتایج XRD و ورود آرایش نیتروژن به درون ساختار کریستالی اکسید روی بود. ضخامت لایه‌ها با روش سوین پل محاسبه شد که نزدیک به ضخامت اندازه‌گیری شده بود.

کلیدواژگان: کندوپاش DC، روش سوین پل، طیف فوتولومینسانس، طیف رامان، N:ZnO

مقدمه

گزینه‌ها برای ایجاد ZnO نوع p، ورود نیتروژن به درون ساختار ZnO است. نیتروژن به عنوان یک آلایش پذیرنده که در جایگاه اکسیژن قرار گرفته بسیار مورد توجه محققان است. به عنوان مثال، در اپتوالکترونیک، شفافیت نوری بالا همراه با لومینسانس قوی در دمای اتاق می‌تواند راه را برای پیشرفت بسیار خوبی از فن آوری‌هایی مانند ال ای دی‌ها، دیوده‌های نوری یا لیزرها و غیره باز کند [12-14].

خواص لایه ZnO آلاییده با N به طور گسترده‌ای به شرایط رشد فیلم‌های نازک و شرایط ورود نیتروژن در ساختار شبکه ZnO بستگی دارد [15]. اکسید روی آلاییده با نیتروژن به روش‌های فیزیکی و شیمیایی ساخته شده‌اند [16 و 17] در تمام ساخت‌ها اکسیژن و نیتروژن در حین لایه‌نشانی یا در گرمادهی پس از

اکسید روی (ZnO) یکی از مواد شفاف نیم‌رسانا با شکاف باند 3/3 الکترون ولت است. فیلم‌های نازک این ماده به دلیل خواصی مانند شفافیت نوری زیاد در ناحیه مرئی و نزدیک مادون قرمز همچنان مورد توجه زمینه‌های متفاوت در صنعت هستند [4-1]. گروه‌های تحقیقاتی زیادی ساخت ZnO را انجام داده‌اند که از تکنیک‌های مختلف رشد فیلم، از جمله کندوپاش [5]، رسوب حمام شیمیایی [6]، تبخیر خلأ حرارتی واکنشی [7]، رسوب لیزر پالسی [8]، سل ژل [9] اسپری پایرولیز [10-11] استفاده نموده‌اند.

هر روز برنامه‌های کاربردی در زمینه‌های مختلف ظاهر می‌شوند که اغلب آنها نیاز به ZnO نوع p پایدار دارند که سخت‌تر از رسیدن به نوع n ناخواسته است. یکی از

* نویسنده مسئول: s.parhizgar@srbiau.ac.ir

لایه‌نشانی وارد ساختار می‌شود. آرایش با نیتروژن هم در بسیاری از مقالات به‌روش کاشت یون پس از ساخت لایه نازک اکسید روی انجام می‌شود [18 و 19]. در این تحقیق نکته تازه و متمایز از سایر مقالات موجود ساخت لایه نازک اسید روی آلیایده با نیتروژن به‌کمک کندوپاش در گازهای آرگون و نیتروژن N_2/Ar با فشار کاری 10^{-2} Torr است که بدون ورود اکسیژن، اکسید روی آلیایده به‌خوبی تشکیل شد. در مطالعه قبلی، اثر ورود نیتروژن در خواص اپتیکی، الکترونی و ساختاری در حالت ZnO حجیم و لایه‌های شبه‌گرافن با کد VASP بررسی شد [20]. در تحقیق حاضر لایه‌های نازک N:ZnO به‌روش ذکر شده در بند قبل در زمان‌های مختلف تهیه و بررسی شده است.

روش آزمایش

لایه‌های نازک N:ZnO با استفاده از کندوپاش DC تخت در اختلاف ولتاژ 60 ولت و جریان 60 میلی‌آمپر (3/6 وات)، با هدف Zn با خلوص 99/99% در مخلوط گازهای آرگون و نیتروژن که دمای شروع کندوپاش دمای اتاق بود، تهیه شدند. سطح زیرلایه شیشه توسط آلتراسونیک در الکل و سپس استون هرکدام به‌مدت 15 دقیقه تمیز تا سطح زیرلایه از هرگونه آلودگی پاک شود. ابتدا فشار محفظه رشد تا فشار پایه 10^{-3} Torr کاهش یافت سپس گازهای آرگون و نیتروژن با نسبت $N_2/Ar=1$ وارد محفظه شدند تا فشار کار به 2×10^{-2} Torr رسید. سه نمونه A، B و C به‌ترتیب در زمان‌های 40، 70 و 80 دقیقه لایه‌نشانی شدند. لازم به‌ذکر است از آنجا که دمای محفظه کندوپاش پس از ده دقیقه بالا می‌رفت ساخت در مراحل متعدد انجام شد، به‌این

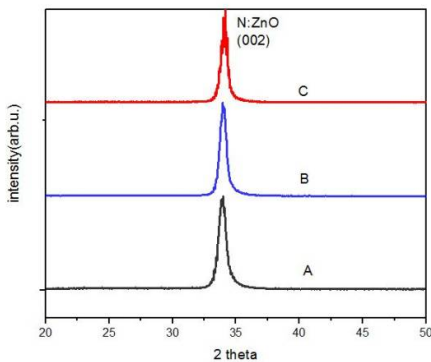
سبب مصرف قابل بررسی نیتروژن در مدت زمان کندوپاش و تغییر درصد ورود نیتروژن وجود نخواهد داشت. نمونه‌های تشکیل شده، شفاف به‌رنگ زرد نارنجی هستند که شاهد تشکیل اکسید روی است در حالی که Zn_3N_2 با شکاف باند اپتیکی کمتر از یک الکترون ولت رنگ تیره دارد. همچنین نتایج آنالیزها، پراش پرتو X، رامان، فوتولومینسانس و اسپکتروسکوپی هم مؤید تشکیل اکسید روی آلیایده با نیتروژن هستند. با توجه به شرایط کندوپاش بدون نیاز به گرمادهی در اکسیژن، پس از کندوپاش، نمونه‌های ZnO ایجاد شده است که می‌تواند به‌دلیل خلأ پایین و توان کم لایه‌نشانی باشد. ضخامت سنجی توسط دستگاه alpha-step (Decktak 500) انجام شد. اندازه ضخامت لایه‌ها در جدول 1 خلاصه شده است. همچنین از داده‌های طیف عبور ضخامت‌ها با روش سوین پل (Swanepoel) محاسبه شد که با نتایج دستگاه ضخامت‌سنجی در توافق است. ساختار بلوری لایه‌ها با کمک XRD (SEM, TESCAN VEGA 3)، با تابش $CuK\alpha$ تحلیل شدند. بررسی سطح نمونه‌ها و زبری سطح با میکروسکپ نیروی اتمی یا AFM تماسی مدل (AUTOPROBE CP) ساخت شرکت Park scientific Instrument انجام شد. شکاف اپتیکی لایه‌ها با توجه به طیف عبور با استفاده از UV/Vis spectrophotometer (Varian 500 scan vary) محاسبه شدند. طیف رامان به‌وسیله طیف‌سنجی رامان Thermo Nicolet 960 با لیزر HeNe با طول موج 633nm و طیف فوتولومینسانس با دستگاه فوتولومینسانس Agilent G9800A با لیزریون آرگون 325nm انجام شد.

| نمونه | ضخامت تجربی (nm) | ضخامت محاسبه شده به روش سویین پل (nm) | قطر میانگین بلورک‌ها (nm) محاسبه شده از رابطه شرر XRD | ارتفاع میانگین دانه‌ها (nm) حاصل آنالیز AFM | زبری یا RMS Rough. (nm) | شکاف باند اپتیکی (eV) |
|-------|---------------------|---|---|--|----------------------------------|--------------------------|
| A | 277 | 302 | 11,5 | 11,4 | 3,01 | 3,21 |
| B | 566 | 522 | 17,3 | 13,0 | 3,79 | 3,22 |
| C | 1078 | 1102 | 20,5 | 33,3 | 9,45 | 3,28 |

جدول 1. ضخامت‌های تجربی و محاسبه شده، اندازه میانگین بلورک‌ها، ارتفاع میانگین دانه‌ها، زبری سطح نمونه‌ها و شکاف باند اپتیکی برای نمونه‌های A، B و C.

بحث و نتیجه‌گیری

نمونه A اندازه میانگین بلورک با ارتفاع میانگین دانه‌ها برابر است.



شکل 1. XRD مربوط به سه نمونه A، B و C.

به کمک آنالیز AFM، زبری سطح و ارتفاع میانگین دانه‌ها بررسی شد. در شکل 2 تصاویر حاصل از میکروسکپ نیروی اتمی از سطح نمونه‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش زمان لایه‌نشانی در سطح نمونه‌ها اندازه دانه‌ها و جزیره‌ها بزرگتر شده است، همچنین ناهمواری یا زبری سطح نمونه‌ها با گذشت زمان بیشتر شده است که منجر به کاهش بازتاب از نمونه‌ها می‌شود. نتایج مربوط به ضخامت، زبری و ارتفاع میانگین دانه‌ها در جدول 1 خلاصه شده است.

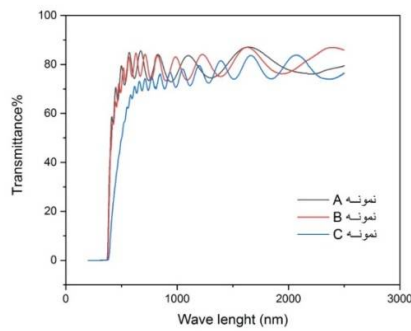
شکل 1 XRD سه نمونه A، B و C که به ترتیب مربوط به لایه‌نشانی در سه زمان 40، 70 و 80 دقیقه است را نشان می‌دهد. نتایج، ساختار هگزاگونال (ورتسایست) با بافت کریستالی قوی لایه‌ها را با جهت‌گیری (002) در زاویه 34 درجه مشخص می‌کند. با توجه به اینکه قله (002) در ZnO خالص در $2\theta=34.2^\circ$ قرار دارد [21] با ورود نیتروژن مکان قله (002)، به سمت زوایای کوچکتر جابه‌جا شده است که نشان دهنده افزایش ثابت شبکه C از $5/26$ به $5/237$ است که با نتایج تئوری و تجربی گزارش شده یکسان است [20 و 21]. با توجه به اینکه نیتروژن از نظر ساختار الکترونی به اکسیژن نزدیک است احتمال قرار گرفتن آن در جایگاه اکسیژن بیشتر است، با وجود اندازه کوچکتر اتم نیتروژن تغییر نوع پیوندها منجر به افزایش ابعاد شبکه بلور می‌شود اما همچنان در ساختار خود باقی مانده که نشان‌دهنده آن است که ورود نیتروژن اندک و در حد آلیش است. کاهش پهنای قله‌های XRD با افزایش زمان لایه‌نشانی می‌تواند مربوط به افزایش اندازه میانگین بلورک‌ها باشد. اندازه محاسبه شده بلورک‌ها مطابق رابطه شرر در جدول 1 آورده شده است. در

$$\alpha = 2.303 \frac{\text{Log} \left(\frac{1}{T} \right)}{d}$$

و

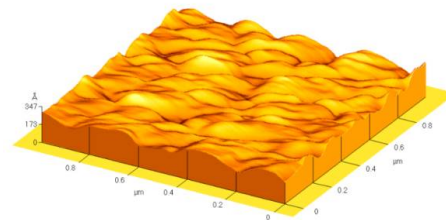
1

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$$

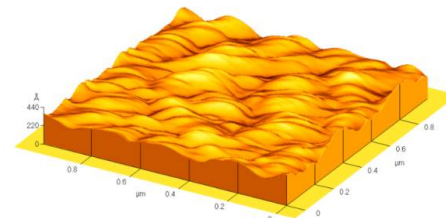


شکل 3. طیف درصد عبور از سه نمونه A، B و C.

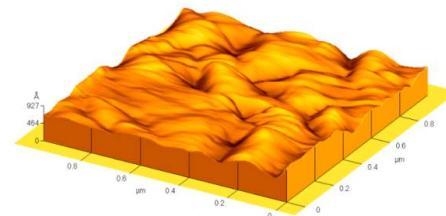
شکل 4 نمودار ضریب جذب اپتیکی به ازای $n=0.5$ را نشان می‌دهد در نتیجه شکاف باند اپتیکی مستقیم و به ترتیب $3/21$ ، $3/22$ و $3/28$ الکترون ولت برای نمونه‌های A، B و C به دست آمد. افزایش شکاف باند اپتیکی با افزایش ضخامت لایه‌ها می‌تواند به علت ورود نقص‌ها در نمونه باشد. مطابق گزارش‌های قبل [22] و [20] با ورود آلایش نیتروژن در شکاف نواری، نوار پذیرنده‌ای مربوط به نیتروژن ظاهر می‌شود که منجر به جذب اپتیکی در انرژی‌های کمتر از $3/3$ الکترون ولت (که مربوط به جذب اکسید روی خالص است) می‌شود. افزایش نقص‌ها با افزایش زمان لایه‌نشانی و افزایش زبری و تغییر انرژی سطحی منجر به افزایش شکاف باند اپتیکی این لایه‌ها شده است. از گزارش سوین پل در سال 1983 برای سیلیکون آمورف [23] می‌توان برای محاسبه ضخامت و سایر ثابت‌های اپتیکی لایه‌های نازک با کمک طیف عبوری این لایه‌ها چنانچه به علت تداخل، موجی باشد استفاده کرد، به این ترتیب برای تعیین ضخامت لایه‌های N:ZnO از داده‌های عبور حاصل از آنالیز طیف سنجی مرئی/فرابنفش، استفاده شد. ضخامت محاسبه شده نمونه‌ها با این روش



(الف)



(ب)

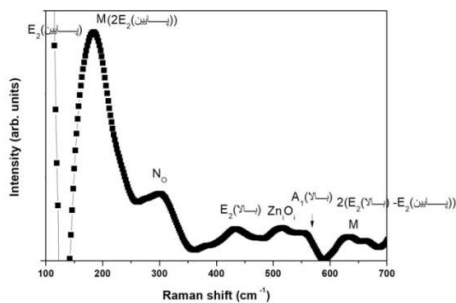


(ج)

شکل 2. تصاویر سه بعدی حاصل از AFM، از سطح سه نمونه N:ZnO (الف) نمونه A (ب) نمونه B (ج) نمونه C

شکل 3 حاصل از طیف سنجی مرئی/فرابنفش، نشان می‌دهد با افزایش زمان لایه‌نشانی، افزایش ضخامت نمونه‌ها منجر به کاهش درصد عبور اپتیکی از سطح نمونه‌ها شده است. درصد بالای عبور اپتیکی به علت شفافیت نمونه‌ها است. با توجه به معادلات 1 ضریب جذب اپتیکی α و شکاف باند اپتیکی E_g نمونه‌ها با استفاده از داده‌های اپتیکی (عبور) و ضخامت لایه‌ها، d ، با بررسی نوع شکاف باند اپتیکی (n برای شکاف باند غیر مستقیم 2 و برای مستقیم 0.5 است) محاسبه شد. $h\nu$ انرژی فوتون است.

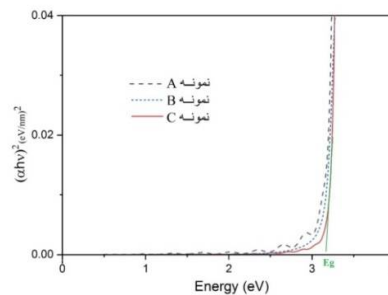
قطبی E_2 و قطبی A_1 دیده می‌شوند که همخوان با نتایج XRD است. طیف رامان دو نمونه دیگر نیز مشابه این نمونه است که اندک جابه‌جایی قله‌ها و افزایش پهنای قله‌ها با کاهش اندازه دانه‌ها در ضخامت‌های کمتر به دلیل محدودیت فونونی در تقریب مرتبه اول قابل توجیه است [28].



شکل 5. طیف رامان در دمای اتاق لایه نازک اکسید روی آلیبده با نیتروژن (نمونه B) روی زیرلایه شیشه.

طیف فوتولومینسانس سه نمونه A، B و C در شکل 6 آورده شده است. قله اول در محدوده فرابنفش مربوط به نشر از لبه باند است همچنین با افزایش زمان لایه‌نشانی جابجایی قله به سمت انرژی‌های بیشتر مشاهده می‌شود که با نتایج شکاف باند اپتیکی حاصل از طیف سنجی فرابنفش/مرئی در تطابق است. قله مشاهده شده در 3/08 eV را می‌توان به کمی فونونی اپتیکی طولی باز ترکیب جفت دهنده-پذیرنده (DAP- (LO) نسبت داد که به فاصله 71 meV از قله باز ترکیب جفت دهنده-پذیرنده (DAP) در 3/15 eV فاصله دارد [29] که با نتایج طیف سنجی رامان در تطابق است. قله موجود در حدود 1/7 eV به خوبی با مدل پذیرنده-عمیق در تطابق است [22] و تأییدی بر ورود باند پذیرنده عمیق حاصل از آلیش نیتروژن است. طیف PL نمونه C در 1/7 و 1/77 الکترون ولت قله دارد که به فاصله حدود 71 meV از هم قرار دارند این فاصله می‌تواند حاصل از فونون اپتیکی طولی $A_1(LO)$ باشد.

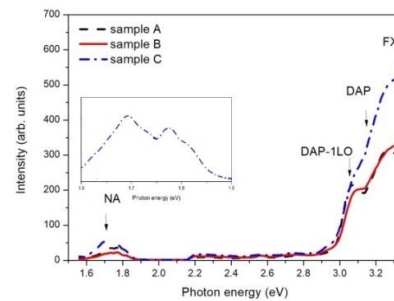
همانطور که در جدول 1 دیده می‌شود با ضخامت‌های اندازه‌گیری شده قابل مقایسه است، لذا این روش یک روش قابل اطمینان برای محاسبه ضخامت لایه‌های نازک N:ZnO است.



شکل 4. ضریب جذب نمونه‌های A، B و C، مماس بر منحنی برای یافتن شکاف باند اپتیکی برای نمونه C ترسیم شده است.

شکل 5 طیف رامان نمونه B را نشان می‌دهد در این طیف مدهای (یا حالات) غیر قطبی (E_2 پایین) و (E_2 بالا) در 100cm^{-1} و 437cm^{-1} دیده می‌شود. این قله‌ها به ساختار هگزاگونال (ورتسایست) ZnO مربوط می‌شود [24] که با نتایج XRD در تطابق است. فرکانس پایین (E_2 پایین) مربوط به ارتعاش زیر شبکه Zn است [25] و فرکانس بالای (E_2 بالا) مربوط به اتم‌های اکسیژن است. آلیش نیتروژن منجر به حالات رامان اضافی در 280cm^{-1} و 512cm^{-1} می‌شود [26]. حالت 280cm^{-1} (که با N_O مشخص شده است) به ارتعاش موضعی ایزوتوپ‌های Zn مربوط است که در همسایگی N قرار دارند و حالت 512cm^{-1} احتمالاً مربوط به تشکیل کمپلکس‌های Zn_i-O_i است که به دلیل آلیش نیتروژن در ساختار ZnO ایجاد شده است [27]. حالت‌های M واقع در 200cm^{-1} و 650cm^{-1} به ترتیب مربوط به برانگیختگی چند فونونی (E_2 پایین) و (E_2 پایین) - (E_2 بالا) است. قله در 570cm^{-1} مربوط به حالت قطبی $A_1(LO)$ است. در بافت جهت دار قوی فیلم‌های اکسید روی معمولاً تنها حالات غیر

شد که لایه‌ها دارای ساختار هگزاگونال (ورتسایست) با جهت‌گیری مرجح (002)، هستند و ثابت شبکه C حدود 4 درصد نسبت به ZnO خالص به‌علت ورود نیتروژن به‌درون ساختار شبکه افزایش یافته است. زبری و ارتفاع میانگین دانه‌ها با گذشت زمان لایه‌نشانی با توجه به آنالیز AFM بزرگتر شد. همچنین به‌علت وجود نقص‌ها شکاف باند اپتیکی با افزایش ضخامت لایه افزایش یافت که با طیف فوتولومینسانس هم تأیید شد. بررسی ضخامت لایه‌ها با روش سوین پل نشان داد این روش برای محاسبه ضخامت لایه مورد نظر قابل اعتماد است. طیف سنجی رامان و فوتولومینسانس مؤیدی بر ورود نیتروژن در ساختار ورتسایست ZnO به‌عنوان یک آلایش، که در جایگاه اکسیژن قرار گرفته، هستند.



شکل 6. طیف فوتولومینسانس دمای اتاق لایه‌های نازک اکسید روی آلاییده با نیتروژن (نمونه‌های A، B و C)، قسمت بزرگ شده درون شکل مربوط به فوتولومینسانس نمونه C در حدود 1.7 eV است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه پس از ساخت لایه‌های نازک N:ZnO کمک کندوپاش DC تخت در زمان‌های 40، 70 و 80 دقیقه، در خلاء آرگون و نیتروژن با هدف روی، مشاهده

مرجع‌ها

- [1] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* **337** (1999) 176-179.
- [2] J. Luo, A. Quan, Z. Zheng, G. Liang, F. Li, A. Zhong, H. Ma, X. Zhang, P. Fan, Study on the growth of Al-doped ZnO thin films with (1120) and (0002) preferential orientations and their thermoelectric characteristics, *RSC Advances* **8** (2018) 6063-6068.
- [3] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Properties of fluorine-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **52** (1998) 301-311.
- [4] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* **98** 4 (2005) 041301 (1-103).
- [5] R.S.Gonçalves, PetrucioBarrozo, G.L.Brito, B.C.Viana, F.Cunha, The effect of thickness on optical, structural and growth mechanism of ZnO thin film prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **1** (2018) 40-45
- [6] V.R. Shinde, C.D. Lokhandre, R.S. Mane, S.H. Han, Hydrophobic and textured ZnO film deposited by chemical bath deposition: annealing effect, *Applied Surface Science* **245** (2005) 407-413.
- [7] J.H. Morgan, D.E. Broide, The preparation and some properties of transparent conducting ZnO for use in solar cells, *Canadian journal of physics* **60** (1982) 1387-1390.
- [8] V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, J. Geretovsky, I.W. Boyd, Growth of ZnO thin films on GaAs by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* **259** (1995) 1-4.
- [9] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution, *Thin Solid Films* **306** (1997) 78-85.
- [10] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* **426** (2003) 68-72.

- [20] S.S. Parhizgar, J. Beheshtian, Effect of nitrogen doping on electronic and optical properties of ZnO sheet: DFT+U study, *Computational Condensed Matter* **15** (2018) 1–6.
- [21] B. Yao, a_ D.Z. Shen, Z.Z. Zhang, X.H. Wang, Z.P. Wei, B.H. Li, Y.M. Lv, X.W. Fan, Effects of nitrogen doping and illumination on lattice constants and conductivity behavior of zinc oxide grown by magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* **99** (2006) 123510-6.
- [22] M.C. Tarun, M.Z. Iqba, M.D. McCluskey, Nitrogen is a deep acceptor in ZnO, *AIP Advances* **1** (2011) 022105 (1-7).
- [23] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **16** (1983) 1214-1222.
- [24] T.C. Damen, S.P.S. Pqrtq, B. Tell, Raman Effect in Zinc Oxide, *Physical Review* **142** (1996) 570-575.
- [25] K. Samanta, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, W. Iwamoto, P.G. Pagliuso, C. Rettori, Raman scattering studies in dilute magnetic semiconductor Zn_{1-x}CoxO, *Physical Review B* **73** (2006) 245213 (1-5).
- [26] J. B. Wang, H.M. Zhong, Z.F. Li, W. Lu, Raman study of N+-implanted ZnO, *Applied Physics Letters* **88** (2006) 101913 (1-5).
- [27] O. Game, U. Singh, A.A. Gupta, A. Suryawanshi, A. Banpurkar, S. Ogale, Concurrent synthetic control of dopant (nitrogen) and defect complexes to realize broadband (UV–650 nm) absorption in ZnO nanorods for superior photo-electrochemical performance, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 17302-17310.
- [28] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian, Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials, *Journal of Raman Spectroscopy* **38** (2007) 604–617.
- [29] J.L. Lyons, A. Janotti, C.G. Van de Walle, Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO, *Applied Physics Letters* **95** (2009) 252105 (1-3).
- [11] F. Paraguay, J. Morales, W. Estrada, E. Andrade, M.M. Yoshida, Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* **366** (2000) 16-27.
- [12] S.K. Obuliraj, K. Yamauchi, Y. Hanada, M. Miyamoto, T. Ohba, S. Morito, Yasuhisa Fujita, Nitrogen Doped ZnO Nanomaterials for UV-LED Applications, *Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems January, Bangkok, Thailand* (2007) 16-19.
- [13] J. Huang, S. Chu, J. Kong, L. Zhang, C.M. Schwarz, G. Wang, L. Chernyak, Z. Chen, J. Liu, ZnO p–n Homo Junction Random Laser Diode Based on Nitrogen-Doped p-type Nanowires, *Advanced Optical Mater* **1** (2013) 179–185.
- [14] C. Gionco, D. Fabbri, P. Calza, M.C. Paganini, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Tests of N-Doped Zinc Oxide: A New Interesting Photocatalyst, *Journal of Nanomaterials* **2016** (2016) 1-7.
- [15] K. Jindal, M. Tomar, R.S. Katiyar, V. Gupta, Transition from diamagnetic to ferromagnetic state in laser ablated nitrogen doped ZnO thin films, *AIP Advances* **5** (2015) 027117-(1-10).
- [16] Y.g Jin, N. Zhang, H. Xu, and B. Zhang, Room-temperature ferromagnetism in p-type ZnO:N films prepared by oxidizing Zn₃N₂ in oxygen plasma, *Applied Physics Letters* **113** (2018) 202401(1-5).
- [17] D. Aryanto, E. Hastuti, N. Husniya, T. Sudiro, B.W. Nuryadin, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of nanocrystalline NZO thin films, *Journal of Physics: Conference Series* **985** (2018) 012025.
- [18] M. Chakraborty, R. Thangavel, K. Asokan, N doped ZnO and ZnO nanorods based p-n homo junction fabricated by ion Implantation, *AIP Conference Proceedings*, **1953** (2018) 050047.
- [19] A.N. Georgobiania, A.N. Gruzintsevb, V.T. Volkovb, M.O. Vorobieva, V.I. Demina, V.A. Dravina, p-Type ZnO:N obtained by ion implantation of nitrogen with post-implantation annealing in oxygen radicals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **514** (2003) 117–121.