Известия НАН Армении, Физика, т.59, №3, с.355–365 (2024)

УДК 577:54:53 DOI:10.54503/0002-3035-2024-59.3-355

# СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO/Ag/Fe *n*- И *p*-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ DC-МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

# Э.Р. АРАКЕЛОВА<sup>1\*</sup>, С.Л. ГРИГОРЯН<sup>1</sup>, С.Г. АГБАЛЯН<sup>1</sup>, А.Б. МИРЗОЯН<sup>1</sup>, Л.М. САВЧЕНКО<sup>1</sup>, А.М. ХАЧАТРЯН<sup>2</sup>, А.С. ЦОКОЛАКЯН<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения <sup>2</sup>Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения <sup>3</sup>Институт химической физики имени А.Б. Налбандяна, Ереван, Армения

\*e-mail: emma arakelova@yahoo.com

(Поступила в редакцию 19 июня 2024 г.)

Получены легированные (Ag+Fe) цинковые мишени: Zn/Ag/Fe (Zn96, Ag2, Fe2%; Zn94, Ag2, Fe4% и Zn90, Ag2, Fe8%). Методом DC-магнетронного распыления Zn/Ag/Fe мишеней, в смеси газов Ar:O<sub>2</sub>, в вакууме порядка 0.666 Па были получены пленки ZnO/Ag/Fe с *n*- и *p*-типом проводимости на стеклянных подложках при комнатной температуре. Изучены структурные, электрофизические, оптические и морфологические характеристики полученных плёнок. Исследования проведены с использованием рентгеновской дифрактометрии (XRD), атомно-силовой микроскопии, UV/VIS спектроскопии и холловских измерений. Дифрактограммы плёнок ZnO/Ag/Fe с n- и p-типом проводимости показали характерные рефлексы межплоскостных расстояний на стеклянных подложках вдоль кристаллографических направлений 100, 002 и 101. Пропускание этих плёнок составляет около 85-95% в диапазоне длин волн 400-930 нм. Пленки ZnO/Ag/Fe с *p*-типом проводимости обладают концентрацией свободных носителей порядка 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Пленки ZnO/Ag/Fe, полученные при комнатной температуре подложки, могут быть применены при создании функциональных элементов оптоэлектроники.

#### 1. Введение

Полупроводниковые оксиды металлов обладают такими свойствами, как высокое оптическое пропускание в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах и высокой концентрацией свободных носителей [1]. Оксид цинка (ZnO) – прозрачный полупроводник *n*-типа с широкой запрещенной зоной 3.37 эВ кристаллизуется в структуре вюрцита и имеет энергию связи экситона ~60 мэВ [2]. Тонкие пленки ZnO использовались как для разработки прозрачных электродов для солнечных элементов [3–5], так и для создания различных типов сенсоров (химических, био, газовых), тонкопленочных транзисторов [6–8], фотопроводящих детекторов [9] и пьезоэлектрических преобразователей [10, 11]. Важными характеристиками плёнок ZnO являются разнообразие методов синтеза, нетоксичность и высокая стабильность. Тонкие пленки ZnO были синтезированы с использованием различных физических и химических методов, включая DC- и RF-магнетронное распыление [12, 13], гидротермальный метод [14], спрей-пиролиз [15], термический и золь-гель методы [16–18]. Среди существующих технологий особое место занимают методы RF- и DC-магнетронного распыления благодаря их широким возможностям управления процессом получения качественных пленок при относительно низких температурах подложки.

Ранее в [19–21] методом DC-магнетронного распыления цинковой мишени, варьированием технологических параметров (мощность магнетронного источника, соотношение рабочих газов Аг:О<sub>2</sub>, расстояние мишень-подложка) нами были получены оптимальные технологические параметры осаждения тонких пленок оксида цинка на разных подложках при комнатной температуре. Изучены их структурные, оптические, электрофизические характеристики. Сформированы ориентированные, кристаллические, стехиометрические пленки оксида цинка на стеклянных, кремниевых и композитных подложках, на основе поли-3,4-этилендиокситиофена, легированного полистирол сульфоновой кислотой (PEDOT-PSS), композитных гибких подложках PEDOT-PSS в полимерной матрице поливинилового спирта (ПВС). Пленки ZnO, полученные в температурном интервале  $-30^{\circ}C \le T \le 30^{\circ}C$ , на всех подложках были ориентированы вдоль кристаллографического направления (002) и имели коэффициент пропускания около 80–90% в области длин волн 340–1000 нм. В нашей опубликованной работе [22] было показано, что DC-магнетронным распылением цинковой мишени на подложки с антибактериальным препаратом доксициклин (DOXY) при комнатной температуре были получены цинкоксидные композиты с высокой антибактериальной активностью при использовании меньших доз препарата в композиции. В работе [23] нами было продемонстрировано образование легированной (Ag+Fe) цинковой мишени состава Zn96, Ag2, Fe2% и DC-магнетронное формирование при комнатной температуре ZnO/Ag/Fe композиций DOXY, которые в in vitro исследованиях проявили более высокую активность по сравнению с исходным антибиотиком DOXY.

Оптические и электрические свойства ZnO можно модифицировать, включив в его кристаллическую решетку ионы переходных металлов. Легирование является мощным методом модификации электронных и оптических свойств полупроводниковых материалов, таких как ZnO. Известно, что наноразмерные структуры Ag/ZnO [24–26] и Fe/ZnO [27–29] проявляют оптические, электрические и фотокаталитические свойства, а также обладают антимикробной и антибактериальной активностью. Получение легированных плёнок ZnO на стеклянных и гибких полимерных подложках при комнатной температуре с *р*типом проводимости представляет большой интерес в мире [30–32] для формирования стабильных и воспроизводимых во времени наноразмерных плёнок, которые могут стать альтернативой дорогостоящим прозрачным электродам для создания прозрачных транзисторов, приборов оптоэлектроники.

Материалы с широкой запрещённой зоной, такие как ZnO, трудно подаются контролю легирования из-за структурных дефектов в решётке. В данной работе представлена технология введения двух примесей Ag+Fe в решётку цинка, изготовлены мишени Zn/Ag/Fe с незначительным изменением параметров решётки. Введение двух акцепторных примесей Ag+Fe в решётку Zn, ZnO обусловлено эффектом компенсации разницы в размерах ионов легирующих элементов с целью уменьшения напряжений в кристаллической решётке одновременным введением примесей, ионный радиус которых меньше (Fe<sup>3+</sup>) и больше (Ag<sup>+</sup>) радиуса катиона Zn<sup>2+</sup>. DC-магнетронным распылением мишеней с заданным стехиометрическим составом Zn96, Ag2, Fe2%; Zn94, Ag2, Fe4%; Zn90, Ag2, Fe8% получены наноразмерные плёнки ZnO/Ag/Fe с *n*- и *p*-типом проводимости на стеклянных подложках при комнатной температуре.

Актуальность представленной работы обусловлена простотой технологии контролируемого легирования цинка ионами серебра и железа (Ag+Fe), что позволяет получать наноразмерные плёнки ZnO/Ag/Fe с заданными кристаллографическими, оптическими и электрофизическими характеристиками при использовании метода DC-магнетронного распыления мишени Zn/Ag/Fe.

Формирование легированных (Ag+Fe) наноразмерных пленок оксида цинка с *n*- и *p*-типом проводимости, полученных на стеклянных подложках при комнатной температуре, с высокой концентрацией носителей является актуальной задачей с целью использования их в оптоэлектронике.

#### 2. Экспериментальная часть

#### 2.1. Формирование легированных (Ag+Fe) цинковых мишеней

Получены легированные (Ag+Fe) цинковые мишени путем трехкратного смешивания порошков следующего состава: Zn96, Ag2 и Fe2%; Zn94, Ag2 и Fe 4%; и Zn90, Ag2 и Fe8%. Эти мишени были приготовлены по технологии, описанной в нашей работе [23], в которой показано получение мишени состава: Zn96%, Ag2 и Fe2%. Использован цинковый порошок марки ОСЧ 7–3 фракционного состава 250-300 мкм, железный порошок чистотой 99.99% и порошок серебра чистотой 99.99%. Получена порошковая композиция из металлов (Zn, Ag и Fe) путём перемешивания смеси в керамическом механохимическом реакторе в течение одного часа при комнатной температуре в атмосфере аргона. Горячим прессованием Zn/Ag/Fe композиций при температуре 470°C, давлении 500 кг/см<sup>2</sup> в матрицах из жаропрочного чугуна получены сплавы. Изготовлены круглые плоские мишени с размером 55×5 мм для использования в магнетронной установке. На рис.1 представлены дифрактограммы порошковых образцов, взятых из цинковой мишени (1) и легированных (Ag+Fe) цинковых мишеней (2,3,4). На дифрактограммах легированных (Ag+Fe) цинковых мишеней наблюдается незначительный сдвиг рефлексов межплоскостных расстояний и изменение периодов решётки Zn.

### 2.2. DC-Магнетронное распыление Zn/Ag/Fe мишеней и формирование ZnO/Ag/Fe плёнок на стеклянной подложке

DC-магнетронным методом получены легированные (Ag+Fe) наноразмерные плёнки ZnO(ZnO/Ag/Fe) на поверхности стеклянной подложки при комнатной температуре в аргоно-кислородной среде при парциальном давлении 80 cm<sup>3</sup>/мин для Ar и 17.5 cm<sup>3</sup> /мин для O<sub>2</sub> на модернизированной установке УВН-71ПЗ при рабочем вакууме 0.666 Па. Установка представляет собой DCмагнетронное устройство для ионно-плазменного распыления металлической



Рис.1. Дифрактограммы цинковой (Zn) и Zn/Ag/Fe мишеней: (1) Zn; (2) Zn96, Ag2, Fe2%; (3) Zn94, Ag2, Fe4% и (4) Zn90, Ag2, Fe8%.

мишени, оснащенное системой измерения и контроля расхода рабочего газа, включающей блок питания и индикацию PR4000F, а также два регулятора расхода газа MFC 1179 для газов Ar и O<sub>2</sub>. Они обеспечивают точное измерение и контроль (с точностью  $\pm 1\%$ ) содержания и уровня вакуума в камере в течение всего процесса формирования пленки. Одновременно обеспечивается стабильность параметров процесса и, следовательно, воспроизводимость свойств, получаемых легированных (Ag+Fe) плёнок оксида цинка. Для проведения экспериментов при комнатной температуре использовалась система на основе элемента Пельтье, обеспечивающая снижение и стабилизацию температуры подложки. Откорректирована методика нанесения тонких пленок ZnO и ZnO/Ag/Fe на стеклянные подложки. Ранее тонкие плёнки ZnO наносились на стеклянные подложки при 400 мА и 120 Вт [19–22]. В данной работе выбраны технологические режимы нанесения ZnO/Ag/Fe наноразмерных плёнок на поверхность подложки, включающие соотношение рабочих газов O<sub>2</sub> и Ar, рабочий ток магнетронного источника, расстояние от мишени до подложки, которая находится при комнатной температуре. Тонкие плёнки ZnO/Ag/Fe определенной толщины были нанесены на подложки DC-магнетронным распылением Zn/Ag/Fe мишени при мощности магнетронного устройства 200 Вт, рабочем токе 500 мА, вакууме 0.666 Па и расстоянии от мишени до подложки 12 см. Получены ZnO/Ag/Fe плёнки с характерными рефлексами 100, 002 и 101 (рис.2). В качестве рабочих газов использовали Ar и O<sub>2</sub> в соотношении 70:30%. Для чистоты процесса напыления вакуумная камера была предварительно дегазирована до  $2.66 \times 10^{-4}$  Па. Измерение и контроль толщины пленки ZnO/Ag/Fe, осуществлялись как системой автоматического управления «Микрон-7», так и на спектрофотометре TF-C-UVIS-SR. с точностью  $\pm 0.1$  нм.

## 2.3. Структурные, электрофизические, оптические и морфологические характеристики ZnO /Ag/Fe наноразмерных плёнок

Рентгеновские дифрактограммы (XRD) получены на дифрактометре Empyrean, PANalytical Company (CuK $\alpha$ ), спектры пропускания на спектрофотометре TF-C-UVIS-SR 220–1100 нм, StellarNet Inc. com. Электрофизические исследования проведены на установке Ecopia HMS-5000 (South Korea). Морфологические исследования проведены с использованием атомно-силовой микроскопии (ACM, HORIBA AFM-Raman LabRAM Nano system).



Рис.2. Дифрактограммы образцов плёнок ZnO/Ag/Fe для мишеней состава: (a) Zn96, Ag2, Fe2%, (b) Zn94, Ag2, Fe4%, (c) Zn90, Ag2, Fe8% с толщинами плёнок: (1) 90, (2) 130, (3) 180 и (4) 250 нм; (d) дифрактограмма образца плёнки ZnO/Ag/Fe *p*-типа толщиной 400 нм.

#### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Установлены оптимальные технологические параметры формирования легированных Ag+Fe тонких пленок ZnO. Получены плёнки ZnO/Ag/Fe толщиной от 90 до 250 нм, ориентированные вдоль кристаллографического направления 002 (рис.2), с характерными рефлексами межплоскостных расстояний 100, 002, 101. Осаждение производилось на стеклянные подложки при комнатной температуре 25°C, расстояние мишень–подложка 12 см, мощности магнетронного источника 200 Вт и соотношении рабочих газов Ar:O<sub>2</sub> = 3:1. Методом DCмагнетронного распыления Zn/Ag/Fe мишени получены наноразмерные пленки ZnO/Ag/Fe определённой толщины (90, 130, 180, 250 нм), сформированные при давлении ~0.666 Па. Методом XRD анализа исследована кристаллическая структура пленок ZnO/Ag/Fe (рис.2), показано, что пленки ZnO/Ag/Fe текстурированы вдоль кристаллографического направления (002).

Для проведения электрических измерений омические контакты к *n*-ZnO/Ag/Fe, изготовлялись импульсно-лазерным осаждением. В качестве омического контакта был использован молибден (Мо). Осаждение Мо проводилось на вакуумной установке ВУП-4, где достигалось предельное остаточное давление  $2 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. Использовался импульсный лазер с длиной волны излучения 1.06 мкм, длительностью импульса  $\sim 3 \times 10^{-8}$  сек, интенсивностью в зоне облучения мишени от 10<sup>8</sup> до 10<sup>9</sup> Вт/см<sup>2</sup>. Вольтамперные характеристики контактов линейные. Контактное сопротивление  $\rho_c$  (*n*-ZnO/Ag/Fe) составляет  $1.7 \times 10^{-5}$  Ом·см<sup>2</sup>. В табл.1 представлена зависимость электрофизических параметров ZnO и ZnO/Ag/Fe плёнок *n*-типа от их толщины и концентрации свободных носителей. Золото (Au) было использовано для создания омического контакта с p-ZnO/Ag/Fe. Контактное сопротивление  $\rho_c$  (p-ZnO/Ag/Fe) составляет  $2.5 \times 10^{-4}$  Ом см<sup>2</sup>. В табл.2 показана зависимость электрофизических параметров плёнок ZnO/Ag/Fe от их толщины, процентного содержания Fe в решётке Zn и концентрации свободных носителей для образцов с *п*-и *р*-типом проводимости.

Толщина плёнок, нм	Тип проводимости		Объёмная концентрация носителей, см <sup>-3</sup>		Удельное сопротивление, Ом·см		Подвижность, см <sup>2</sup> /В·с	
	ZnO	ZnO/Ag/Fe	ZnO	ZnO/Ag/Fe	ZnO	ZnO/Ag/Fe	ZnO	ZnO/Ag/Fe
	Мишени							
	1	2	1	2	1	2	1	2
60	п	п	1.53×10 <sup>12</sup>	2.14×10 <sup>14</sup>	2.21×10 <sup>5</sup>	$1.71 \times 10^{3}$	190.12	17.1
90	п	п	$1.05 \times 10^{12}$	$1.51 \times 10^{14}$	6.84×10 <sup>5</sup>	$1.65 \times 10^{3}$	230.21	25.01
130	п	п	$8.31 \times 10^{11}$	$0.65 \times 10^{14}$	3.04×10 <sup>5</sup>	$1.85 \times 10^{3}$	247.31	52.21
180	п	n	6.11×10 <sup>11</sup>	$0.45 \times 10^{14}$	5.58×10 <sup>4</sup>	1.97×10 <sup>3</sup>	277.17	71.34
250	n	n	4.04×10 <sup>11</sup>	0.44×10 <sup>14</sup>	5.37×10 <sup>4</sup>	$2.01 \times 10^{2}$	287.11	71.38

Табл.1. Электрофизические характеристики ZnO и ZnO/Ag/Fe плёнок *п*-типа проводимости для мишеней с составами: Zn (1) и Zn96, Ag2, Fe2% (2)

Табл.2. Электрофизические характеристики ZnO/Ag/Fe плёнок *n*- и *p*-типа проводимости для мишеней с составами: Zn94, Ag2, Fe4% (3); Zn90, Ag2, Fe8% (4)

Толщина плёнок, ZnO/Ag/Fe,	Тип Проводи- мости		Объёмная концентрация носителей, ст <sup>-3</sup>		Удельное сопротивление, Ом <sup>.</sup> см		Подвижность см <sup>2</sup> /В·с		
HM	ZnO/Ag/Fe								
	Мишени								
	3	4	3	4	3	4	3	4	
60	п	р	7.34×10 <sup>12</sup>	5.34×10 <sup>17</sup>	7.73×10 <sup>4</sup>	1.26	11.02	9.27	
90	п	р	3.78×10 <sup>12</sup>	2.58×10 <sup>18</sup>	1.37×10 <sup>5</sup>	0.22	12.11	11.11	
130	р	р	1.34×10 <sup>15</sup>	3.47×10 <sup>18</sup>	5.61×10 <sup>2</sup>	0.16	8.31	11.34	
180	р	р	3.41×10 <sup>15</sup>	4.52×10 <sup>18</sup>	1.64×10 <sup>2</sup>	0.12	11.17	11.57	
250	р	р	5.38×10 <sup>15</sup>	5.74×10 <sup>18</sup>	$0.95 \times 10^{2}$	0.10	12.11	12.01	

Установлено, что концентрация свободных носителей заряда в ZnO/Ag/Fe от 2 до 6 порядков выше по сравнению с нелегированным ZnO (табл.1 и 2).

Уменьшение концентрации носителей заряда в ZnO (от  $1.53 \times 10^{12}$  до  $4.04 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>) и ZnO/Ag/Fe, при концентрации примеси Fe2, Ag2% (мишень 2, от  $2.14 \times 10^{14}$  до  $0.44 \times 10^{14}$ ), наблюдалось при увеличении толщины плёнки от 60 до 250 нм (табл.1). Все эти явления связаны с особенностями морфологии плёнок ZnO, наличием собственных дефектов решётки, как донорного, так и акцепторного типа, которые присутствуют как в объеме, так и на поверхности плёнок. В работах [33, 34] показано, что вакансии Zn являются глубокими акцепторами, но с низкой энергией образования, которые действуют как компенсирующие

центры в решётке ZnO *n*-типа, а вакансии кислорода – глубокими донорами с высокой энергией образования. Возможно, с ними связано уменьшение концентрации носителей заряда как в ZnO, так и в ZnO/Ag/Fe (мишень 2) с увеличением толщины плёнок. С увеличением концентрации Fe от 2 до 4% в ZnO/Ag/Fe (мишень 3) эффективность встраивания примесных атомов в кристаллическую решетку ZnO (замещением цинка железом или в междоузельные пространства цинка) увеличивается, а концентрация собственных дефектов внутри зерен и на поверхности уменьшается с увеличением толщины плёнок от 130 до 250 нм. Переход от *n*-типа проводимости к *p*-типу в плёнках ZnO/Ag/Fe с содержанием Fe4% (мишень 3) сопровождается значительным уменьшением концентрации носителей при малых толщинах плёнок от 60 до 90 нм, что объясняется большим рассеянием на границах зёрен. При толщине плёнки ZnO/Ag/Fe 130 нм наблюдается переход в *p*-тип проводимости и увеличение концентрации носителей от10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> до 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> (табл.2). В плёнке ZnO/Ag/Fe *p*-типа проводимости, с содержанием Fe8% (мишень 4) при толщине 60 нм концентрация носителей уже составляет 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. С увеличением толщины пленки от 90 до 250 нм концентрация носителей заряда достигает 5.74×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> ввиду уменьшения рассеяния на границах зёрен.

Оптическими исследованиями показано, что пленки ZnO, полученные на стеклянных подложках прозрачны, пропускают ~80–90% света в диапазоне длин волн 400–930 нм. Для плёнок с составами мишеней 2 (Zn96, Ag2, Fe2%), 3(Zn94, Ag2, Fe4%) и 4(Zn90, Ag2, Fe8%) прозрачность составляет 85–95% (рис.3). Определена ширина запрещенной зоны ZnO и ZnO/Ag/Fe плёнок (табл.3). На основе измеренных коэффициентов пропускания и отражения исследован край фундаментальной полосы поглощения для пленок ZnO и ZnO/Ag/Fe, полученных при комнатной температуре подложки. Очевидна зависимость ширины запрещённой зоны для ZnO/Ag/Fe плёнок *n* и *p*-типа от уровня легирования и толщины плёнок (табл.3). Из анализа следует, что значение ширины запрещённой зоны для ZnO близко к теоретическому значению 3.3 эВ для стехиометрического объемного ZnO [4] и находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными значения 3.42-3.47 эВ для ZnO/Ag/Fe и с данными работы [35].



АСМ микрофотографии поверхности пленок ZnO/Ag/Fe n- и p-типа

Рис.3. Пропускание плёнок ZnO (1) и ZnO/Ag/Fe (кривые 2,3 и 4) для мишеней 2 (Zn96, Ag2, Fe2%, 3 (Zn94, Ag2, Fe4%) и 4 (Zn90, Ag2, Fe8%) толщиной 250 нм.

Толщина	Ширина запрещённой зоны, эВ						
пленок, нм	Мишени						
	1	2	3	4			
	ZnO	ZnO/Ag/Fe					
60	3.45	3.52	3.55	3.54			
90	3.43	3.51	3.52	3.52			
130	3.40	3.48	3.49	3.51			
180	3.35	3.45	3.47	3.48			
250	3.30	3.42	3.45	3.47			

Табл.3. Ширина запрещённой зоны наноразмерных плёнок ZnO и ZnO/Ag/Fe для мишеней состава: Zn(1), Zn96, Ag2, Fe2%(2), Zn 94, Ag2, Fe 4% (3), Zn90, Ag2, Fe8%(4)

проводимости представлены на рис.4а, b. Морфологические исследования проведены на атомно-силовом микроскопе (ACM, HORIBA AFM-Raman Lab RAM Nano system). Сбор данных от образцов, обработка и измерения проведены с использованием программного обеспечения LabSpec 6, которое позволяет измерять поверхностные характеристики пленок. Морфология пленок представляет компактные и текстурированные пленки с шероховатостью порядка 5.63 и 4.18 нм, а среднеквадратичное отклонение составляет 6.43 и 5.62 нм. По гистограммам поверхности определены размеры частиц. Результаты исследований показали, что наноразмерные частицы имеют зернистую структуру с характерными размерами 130 нм (рис.4а) и 110 нм (рис.4b) для плёнок *n*- и *p*-типа, соответственно. Выявлена зависимость размеров частиц и шероховатости поверхности от содержания Fe в пленках. Увеличение содержания Fe(8%) приводит к снижению шероховатости поверхности (рис.4b) и уменьшению размера частиц (110 нм). Ионный радиус Fe<sup>3+</sup> (0.64 Å) меньше, чем у Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å), что может способствовать образованию меньших наноразмерных частиц в случае увеличения содержания Fe(8%), ввиду большего вхождения в



Рис.4. АСМ-микрофотографии поверхности тонких наноструктурированных пленок (а) *n*-типа ZnO/Ag/Fe и (b) *p*-типа ZnO/Ag/Fe.

узлы решётки Zn, минимально искажая её, как видно из рис.1, и внося большее количество носителей заряда. Увеличение содержания Fe(8%) приводит к снижению шероховатости поверхности (рис.4b). Уменьшение шероховатости поверхности, уменьшение размера частиц (110 нм) при увеличении содержания Fe приводит к снижению рассеяния носителей заряда на границах зёрен и увеличению концентрации свободных носителей до 10<sup>18</sup>.

#### 4. Заключение

Достигнут контроль стехиометрического состава мишеней введением двух акцепторных примесей Ag+Fe в решётку Zn. Методом DC-магнетронного распыления Zn/Ag/Fe мишеней и варьированием технологических параметров (мощность магнетронного источника, соотношение рабочих газов Ar:O<sub>2</sub>, расстояние мишень-подложка) выбраны оптимальные параметры для осаждения тонких пленок ZnO/Ag/Fe, при которых формируются ориентированные, кристаллические, стехиометричные пленки на стеклянных подложках. Введение двух примесей Ag+Fe в решётку цинка сопровождается эффектом компенсации разницы в размерах ионов легирующих элементов и ионов цинка, что позволяет достичь больших величин внесения допирующей примеси Fe(8%) при сохранении структуры вюрцита. Определено влияние легирующих примесей (Ag+Fe) на электрофизические и оптические свойства оксида цинка на стеклянной подложке. Показана возможность получения легированных Ag и Fe тонких плёнок ZnO *n*- и р-типа проводимости при комнатной температуре подложки. Ширина запрещённой зоны составляет приблизительно 3.42–3.47 эВ, прозрачность порядка 85–95% и концентрация носителей в интервале от  $10^{14}$  для *n*-типа до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> *p*-типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов № 10–4/1–8 и № 22АА-2J029 Государственного комитета по науке.

Авторы внесли равный вклад в работу.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. H.Y. Sohn, A. Murali. Molecules, 26, 1456 (2021).
- 2. M.A. Borysiewicz. Crystals, 9, 505 (2019).
- E Y Muslih, K H Kim. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 214, 012001 (2017).
- 4. F. Rahman. Opt. Eng., 58, 010901 (2019).
- 5. M. Ding, Z. Guo, L. Zhou, X. Fang, L. Zhang, L. Zeng, L. Xie, and H. Zhao. Crystals, 8, 223 (2018).
- 6. L.E. Ocola, Y. Wang, R. Divan, J. Chen. Sensors, 19, 2061 (2019).
- L. Qin, F.J. Mawignon, M. Hussain, N.K. Ange, S. Lu, M. Hafezi, G. Dong. Materials, 14, 4083 (2021).
- 8. A. Ogurcovs, K. Kadiwala, E. Sledevskis, M. Krasovska, I. Plaksenkova, E. Butanovs. Sensors, 22, 3408 (2022).
- 9. C. Zhou, Q. Ai, X. Chen, X. Gao, K. Liu, D. Shen. Chinese Physics B, 28, 048503 (2019).
- Y. Li, J. Feng, J. Zhang, B. He, Y. Wu, Y. Zhao, C. Xu, J. Wang. Appl. Surf. Sci., 556, 149798 (2021).
- 11. M. Laurenti, V. Cauda. Coatings, 8, 67 (2018).

- R.S. Gonçalves, P. Barrozo, G.L. Brito, B.C. Viana, F. Cunha. Thin Solid Films, 661, 40 (2018).
- L. Radjehi, L. Aissani, A. Djelloul, A. Saoudi, S. Lamri, K. Nomenyo, G. Lerondel, F. Sanchette. Metall. Mater. Eng., 29, 37 (2023).
- N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, A. Phuruangrat. Powder Technol., 254, 199, (2014).
- M. Rabeel, S. Javed, R. Khan, M.A. Akram, S. Rehman, D. Kim, M.F. Khan. Materials, 15, 3364 (2022).
- E. Nowak, M. Szybowicz, A. Stachowiak, W. Koczorowski, D.Schulz, K. Paprocki, K. Fabisiak, S. Los. Appl. Phys. A, 126, 552 (2020).
- A. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi. Chin. Phys. Lett., 35, 016801 (2018).
- 18. D.T. Speaks. Int. J. Mech. Mater. Eng., 15, 2 (2020).
- E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan, N.S. Aramyan, V.A. Gevorkyan, S.G. Grigoryan, G.N. Mirzoyan. J. Contemp. Phys., 46, 293 (2011).
- E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan, A.A. Kteyan. J. Contemp. Phys., 47, 181 (2012).
- E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan. S.LGrigoryan, A.A. Kteyan .Thin Solid Films, 612, 407 (2016).
- E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, A.A. Mirzoian, S.L. Grigoryan, R.E. Muradyan, H.R. Stepanyan, S.G. Grigoryan, M.A. Yeranosyan. Applied Physics A, 130, 152 (2024).
- E.R. Arakelova, A.A. Mirzoyan, S.L. Grigoryan, A.B. Mirzoyan, A.M. Khachatryan, R.E. Muradyan, V.B. Goginyan, N.R. Mangasaryan. Proceedings Metallurgy, Materiall.Science, Mining Engineering, 1, 53 (2022).
- S. Vikal, Y.K. Gautam, A.K. Ambedkar, DGautam, J. Singh, D. Pratap, A. Kumar, S. Kumar, M. Gupta, B.P. Singh. J. Semiconductors, 43, 032802 (2022).
- 25. L. Xu, J. Miao, Y. Chen, J. Su, M. Yang, L. Zhang, L. Zhao, S. Ding. Optik, 170, 484 (2018).
- N.M. Basith, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, M. Bououdina, R. Shen-bhagaraman, R. Jayavel. J. Nanosci. Nanotechnol., 16, 1567 (2016).
- 27. T. Srinivasulu, K.Saritha, K.T.R. Reddy. Mod. Electron. Mater., 3, 76 (2017).
- 28. J.J. Beltrán, C.A. Barrero, A. Punnoose. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 15284 (2015).
- K. Kumar, M. Chitkara, I.S. Sandhu, D. Mehta, S Kumar. J. Alloys Comp., 588, 681, (2014).
- A.R. Contreras, M.H. Farías, W. De La Cruz. Applied Surface Science, 640, 158393 (2023).
- 31. R. Ramos, M.P.F Godoy, E.C Rangel, N.C. da Cruz, S.F. Durrant, and J.R. Ribeiro Bortoleto. Materials Research, 23, e20200049 (2020).
- 32. K. Tian, B. Tudu, A. Tiwari. Vacuum, 146, 483, (2017).
- 33. A. Janotti, C.G. Van de Walle. Physical Review B, 76, 165202 (2007).
- I. Ayoub, V. Kumar, R. Abolhassani, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, H.C. Swart, Y.K. Mishra. Nanotechnology Reviews, 11, 575 (2022).
- 35. N. Üzar, U. Abdulaziz. J. Mater Sci: Mater Electron., 35, 1136 (2024).

# ՍԵՆՅԱԿԱՅԻՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ ԱՊԱԿԵ ՏԱԿԴԻՐՆԵՐԻ ՎՐԱ DC-ՄԱԳՆԵՏՐՈՆԱՅԻՆ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ *n*- ԵՎ *p*-ՏԻՊԻ ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՄԲ ZnO/Ag/Fe ԲԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ, ԷԼԵԿՏՐԱՖԻՉԻԿԱԿԱՆ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

#### Է.Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ս.Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ Ա.Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա.Բ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ, Լ.Մ. ՍԱՎՉԵՆԿՈ, Ա.Ս. ՑՈԿՈԼԱԿՅԱՆ

Ստացվել են Ag+Fe լեգիրացված ցինկի թիրախներ, Zn/Ag/Fe (Zn96 Ag Fe 2%), Zn94 Ag 2 Fe 4%, h Zn-90 Ag 2, Fe 8%): Oqumuqnpbtjnd ZnO/Ag/Fe phpuhuhph DCմագնետրոնային ցրման մեթոդը՝ Ar:O2 գազերի խառնուրդում, 0.666 Pa կարգի վակուումում, ձևավորվել են *ո*- և *p*-տիպի հաղորդունակությամբ ZnO/Ag/Fe թաղանթներ։ ապակե հիմքերի վրա սենլակային ջերմաստիձանում։ Ուսումնասիրվել են ստացված թաղանթների կառուցվածքային, մորֆոյոգիական, օպտիկական և էլեկտրական բնութագրերը։ Հետազոտություններն իրականացվել են ռենտգենյան դիֆրակտոմետրիայի, ատոմաուժային մանրադիտակի, ույտրամանուշակագույն UV/VIS սպեկտրոմետրիայի և Հոյլի ուսումնասիրությունների միջոցով։ Արձանագրվել է 100, 002 և 101 բյուրեղագրական ուղղությունների երկայնքով միջհարթությունային հեռավորությունների բնորոշ անդրադարձումներով *ո*- և *p*- տիպի ZnO/Ag/Fe թաղանթների ձևավորում ապակե հիմքերի վրա, 400-930 նմ տիրույթում մոտ 85-95% թափանցելիության գործակցով։ *p*-տիպի հաղորդականությամբ ZnO/Ag/Fe թաղանթները օժտված են 5.74x10<sup>18</sup> սմ<sup>-3</sup> կարգի ազատ կրիչների կոնցենտրացիալով։ Տակդիրի սենլակալին ջերմաստիմանում ստացված ZnO/Ag/Fe թաղանթները կարող են օգտագործվել օպտոէլեկտրոնիկայի ֆունկցիոնայ տարրեր ստեղծելու համար։

### STRUCTURAL, ELECTROPHYSICAL, AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF ZnO/Ag/Fe THIN FILMS OF *n*- AND *p*-TYPE CONDUCTIVITY, OBTAINED BY DC-MAGNETRON METHOD AT ROOM TEMPERATURE

# E.R. ARAKELOVA, S. L. GRIGORYAN, S.G. AGHBALYAN, A.B. MIRZOIAN, S.L SAVCHENKO, A.M. KHACHATRYAN, A.S. TSOKOLAKYAN

Doped (Ag+Fe) zinc targets were obtained: Zn/Ag/Fe (Zn96, Ag2, Fe2%; Zn94, Ag2, Fe4%; and Zn90, Ag2, Fe8%). ZnO/Ag/Fe films with *n*- and *p*- type conductivity were obtained on glass substrates at room temperature using the method of DC-magnetron sputtering of Zn/Ag/Fe targets in a gas mixture of Ar:O<sub>2</sub>, in a vacuum of about 0.666 Pa. The structural, electrophysical, optical, and morphological characteristics of the obtained films were studied. The research was conducted using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy, UV/VIS spectroscopy, and Hall measurements. The X-ray diffraction patterns of the ZnO/Ag/Fe films with *n*- and *p*-type conductivity showed characteristic reflections of interplanar distances on glass substrates along the crystallographic directions 100, 002, and 101. The transmittance of these films is about 85–95% in the wavelength range of 400-930 nm. The ZnO/Ag/Fe films with *p*-type conductivity have a concentration of free carriers on the order of  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. The ZnO/Ag/Fe, films obtained at room temperature of the substrate can be used in the development of functional optoelectronic devices.