

СТРУКТУРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ МИШЕНЕЙ Zn/Ag/Fe/Cu И ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO/Ag/Fe/Cu *p*-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ДС-МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Э.Р. АРАКЕЛОВА^{1*}, С.Л. ГРИГОРЯН¹, А.А. МИРЗОЯН¹, А.Б. МИРЗОЯН¹,
Л.М. САВЧЕНКО¹, А.М. ХАЧАТРЯН^{1,2}, М.С. ЕРАНОСЯН³

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

²Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

³Институт химической физики имени А.Б. Налбандяна, Ереван, Армения

*e-mail: emma_arakelova@yahoo.com

(Поступила в редакцию 15 октября 2025 г.)

Легированием цинка переходными металлами (Ag+Fe+Cu) сформированы мишени: Zn/Ag/Fe/Cu (Zn95, Ag2, Fe2, Cu 1%; Zn94, Ag2, Fe2, Cu2% и Zn92, Ag2, Fe3, Cu3%). Получены мишени с небольшим изменением параметров решётки Zn. ДС-магнетронным распылением Zn/Ag/Fe/Cu мишеней с заданным стехиометрическим составом в смеси газов Ar:O₂, в вакууме порядка 0.666 Па сформированы наноразмерные плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu с *p*-типом проводимости на стеклянных подложках при комнатной температуре. Структурные, электрофизические, оптические и морфологические характеристики полученных плёнок исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (XRD), атомно-силовой микроскопии, UV/VIS спектроскопии и холловских измерений. На дифрактограммах плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu выявлены характерные дифракционные пики, соответствующие кристаллографическим плоскостям (002), (101), (100) и (010). Пропускание исследованных плёнок составило около 85–97% в диапазоне длин волн 460–930 нм. Концентрация свободных носителей плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu порядка 10²¹ см⁻³. Плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu могут быть интегрированы в устройства оптоэлектроники в качестве функциональных элементов.

1. Введение

В современном материаловедении среди широкозонных оксидов оксид цинка является одним из самых перспективных материалов благодаря широкому спектру функциональных свойств. Полупроводниковые пленки и наночастицы ZnO нашли широкое практическое применение в медицине, а также в оптоэлектронных и сенсорных устройствах [1–3]. Наночастицы ZnO проявляют антимикробную [4], антибактериальную [5], противовирусную [6], противогрибковую [7] и противораковую [8] активность. Терапевтический эффект биологически активных соединений, салицилиден аминокислот и лекарственных препаратов значительно усиливается при нанесении наноразмерных частиц ZnO на их поверхность методом ДС-магнетронного напыления при комнатной температуре, как показано в работах [9–12].

Тонкие плёнки ZnO, а также плёнки, легированные постпереходными металлами (например, Al, In), переходными металлами (Ag, Fe, Cu, Ti, V) и щёлочноземельными элементами (например, Mg), благодаря своим структурным, оптическим, электрическим [13–20], фотолюминесцентным [21–24] и пьезоэлектрическим свойствам [25, 26], могут быть интегрированы в различные устройства, включая прозрачные электроды для солнечных элементов [27, 28], а также химические [29, 30], газовые [31, 32], биологические сенсоры [33, 34] и пьезоэлектрические преобразователи [35, 36]. Стабильность электрофизических свойств поликристаллических плёнок чистого ZnO невысока, поэтому их характеристики могут значительно изменяться со временем или при термических воздействиях.

Легирование ZnO переходными металлами значительно изменяет электронные, оптические и пьезоэлектрические свойства полупроводниковых материалов [37–39] и может способствовать стабилизации его микроструктуры и функциональных характеристик таких как электропроводность, спектральные диапазоны прозрачности, фоточувствительность, люминесценция, и другие [37]. Известно, что материалы с широкой запрещённой зоной, такие как ZnO, трудно поддаются контролируемому легированию из-за наличия структурных дефектов в кристаллической решётке.

Метод оптимизации электронных и оптических свойств ZnO использовался в работе авторов [38] с целью исследования оптимального уменьшения ширины запрещённой зоны. Анализ оптимизации геометрии показал, что системы, легированные Fe, Cr, Mn и Nb, являются наиболее стабильными структурами среди изученных материалов, используемых в фотокаталитических процессах деградации красителей. В обзорной статье авторов [39] рассмотрены достижения в области пьезоэлектрических устройств для сбора энергии и датчиков на основе легированного ZnO, а также изучена роль легирующих добавок в улучшении пьезоэлектрических свойств ZnO с целью разработки высокопроизводительных пьезоэлектрических наногенераторов и датчиков.

Ранее нами была предложена технология легирования цинка путем введения в кристаллическую решётку двух примесей, Ag+Fe [40, 41]. В настоящей работе предлагается структурное конструирование мишеней Zn/Ag/Fe/Cu и технология легирования цинка тремя переходными металлами, Ag+Fe+Cu, с целью формирования тонких плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu методом DC-магнетронного распыления при комнатной температуре.

Введение трёх акцепторных примесей, Ag+Fe+Cu, в решётку Zn компенсирует разницу в размерах ионов легирующих элементов, что способствует уменьшению напряжений в кристаллической решётке. Это связано с тем, что ионные радиусы примесей отличаются от радиуса катиона Zn^{2+} (0.074 нм): радиус иона Fe^{3+} меньше (0.064 нм), радиусы Fe^{2+} (0.076 нм) и Cu^{2+} (0.080 нм) близки к нему, а радиусы Ag^{3+} (0.089 нм), Cu^{+} (0.098 нм) и Ag^{2+} (0.109 нм) несколько больше.

Технология контролируемого легирования цинка ионами серебра, железа и меди (Ag+Fe+Cu) позволяет получать мишени Zn/Ag/Fe/Cu с небольшим изменением параметров решётки Zn. Методом DC-магнетронного распыления данных мишеней в газовой смеси Ar:O₂ получены наноразмерные плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu при комнатной температуре подложки с сохранением структуры вюрцита ZnO с

заданными кристаллографическими, оптическими и электрофизическими свойствами.

Целью настоящей работы являлось формирование легированных (Ag+Fe+Cu) наноразмерных пленок оксида цинка с *p*-типом проводимости, осаждённых на стеклянные подложки при комнатной температуре, обладающих высокой концентрацией носителей заряда порядка 10^{21}см^{-3} , что является актуальной задачей для их применения в оптоэлектронике.

2. Экспериментальная часть

2.1. Легирование цинка ионами серебра, железа и меди (Ag+ Fe+Cu) и формирование мишеней Zn/Ag/Fe/Cu для DC-магнетронного распыления

Легирование цинка тремя переходными металлами (Ag+Fe+Cu) несколько отличается от технологии легирования цинка Ag+Fe, описанной нами в работах [40, 41]. При изготовлении трёх мишеней Zn/Ag/Fe/Cu (Zn95Ag2Fe2Cu1%, Zn94Ag2Fe2Cu2% и Zn92Ag2Fe3Cu3%) использовались цинковые гранулы, что обусловлено высокой окисляемостью цинка. Гранулы измельчались в планетарной мельнице до фракционного состава 150–200 мкм, после чего смешивались с порошками Ag, Fe и Cu фракционного состава 50–70 мкм и чистотой 99.99% в объёме барабана в течение трёх часов. Ввиду значительной разницы в температурах плавления Zn, Ag, Fe и Cu, (419, 950, 1085 и 1538°C, соответственно) и высокой окисляемости цинка при повышенных температурах, как было показано нами ранее, была применена технология получения сплава заданного состава. Процесс изготовления мишеней Zn/Ag/Fe/Cu заключался в следующих операциях: приготовление порошковой композиции из цинка, серебра, железа и меди; тщательное перемешивание смеси в планетарной мельнице в течении трёх часов при комнатной температуре с целью формирования фаз внедрения в системе Zn/Ag/Fe/Cu; прессование полученной композиции в специальной прессформе (диаметр заготовки мишени 67 и высота 8 мм) при давлении порядка 500 кг/см²; спекание заготовки при температуре 470°C в течение одного часа в муфельной печи; токарная обработка заготовки мишени до окончательных размеров (диаметр 55 и высота 5 мм). Изготовлены мишени для использования в модернизированной установке УВН-71ПЗ, представляющей собой DC-магнетронное устройство.

На рис.1 показаны дифрактограммы порошковых образцов, полученных из цинковых мишеней (1) и мишеней, легированных Ag+Fe (2,3,4) и Ag+Fe+Cu (5,6,7).

Рентгенофазовые исследования порошковых образцов из цинковых мишеней (1), легированных Ag+Fe (2,3,4), и Ag+Fe+Cu (5,6,7), проведены на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN (Panalytical Company) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и гониометра высокого разрешения. Сбор данных и идентификация фаз выполнены с использованием программного обеспечения X'Pert High Score Plus, которое обеспечивает автоматизированный фазовый анализ, включая измерение, обработку и интерпретацию дифрактограмм. Идентификация фаз осуществлялась с помощью базы экспериментальных данных PDF-2 (ICDD). На дифрактограммах цинковых мишеней, легированных (Ag+Fe) и (Ag+Fe+Cu), наблюдается небольшой сдвиг рефлексов межплоскостных расстояний. В табл.1

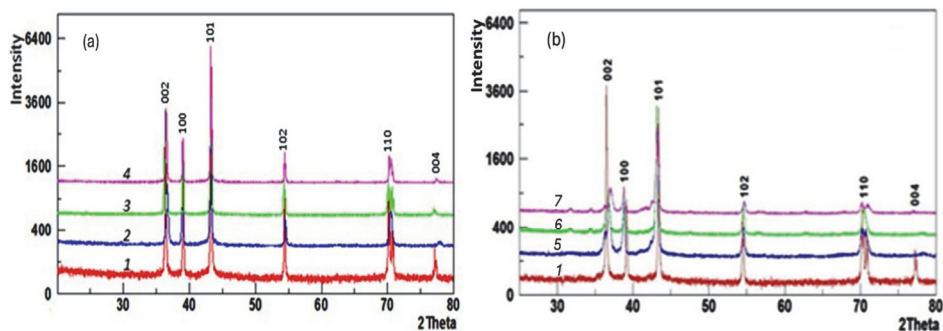


Рис.1. (а) Дифрактограммы цинковой (Zn) и Zn/Ag/Fe мишеней: (1) Zn; (2) Zn96, Ag2, Fe2%; (3) Zn94, Ag2, Fe4% и (4) Zn92, Ag2, Fe8%. (б) Дифрактограммы цинковой (Zn) и Zn/Ag/Fe/Cu мишеней: (1) Zn; (5) Zn95, Ag2, Fe2, Cu1%; (6) Zn94Ag2, Fe2, Cu2% и (7) Zn92 Ag2, Fe3, Cu3%.

и 2 представлены межплоскостные расстояния, параметры и объём элементарной ячейки Zn (1), Zn/Ag/Fe (2–4) и Zn (1), Zn/Ag/Fe/Cu (5–7) мишеней

$$d = 1 / \left(\frac{4}{3} \times \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}, \quad V = \frac{\sqrt{3}}{2} \times a^2 c.$$

Табл.1. Межплоскостные расстояния d (Å), параметры решётки a и c (Å) и объём элементарной ячейки V (Å³) для мишеней состава: 1) Zn; 2) Zn96, Ag2, Fe2%; 3) Zn94, Ag2, Fe4% и 4) Zn92, Ag2, Fe8%)

Ми- шень	Межплоскостные расстояния d , Å						Параметры решётки, Å Zn, Zn/Ag/Fe		Объём решётки, Å ³ Zn, Zn/Ag/Fe
	d_{002}	d_{100}	d_{101}	d_{102}	d_{110}	d_{004}	a	c	V
1	2.4688	2.3048	2.0889	1.6856	1.3316	1.2359	2.6614	4.9377	30.287
2	2.4551	2.3168	2.0924	1.6835	1.3357	1.2271	2.6753	4.9102	30.434
3	2.4729	2.3076	2.0916	1.6876	1.3326	1.2367	2.6646	4.9458	30.408
4	2.4639	2.3090	2.0910	1.6853	1.3336	1.2330	2.6652	4.9279	30.313

Табл.2. Межплоскостные расстояния d (Å), параметры решётки a и c (Å) и объём элементарной ячейки V (Å³) для мишеней состава: 1) Zn; 5) Zn95Ag2Fe2Cu1(%); 6) Zn94Ag2Fe2Cu2(%); 7) Zn92Ag2Fe3Cu3(%)

Ми- шень	Межплоскостные расстояния d , Å						Параметры решётки, Å Zn, Zn/Ag/Fe/Cu		Объём решётки, Å ³ Zn, Zn/Ag/Fe/Cu
	d_{002}	d_{100}	d_{101}	d_{102}	d_{110}	d_{004}	a	c	V
1	2.4688	2.3048	2.0889	1.6856	1.3316	1.2359	2.6614	4.9377	30.287
2	2.4433	2.3226	2.0968	1.6827	1.3301	1.2195	2.6820	4.8866	30.440
3	2.4392	2.3189	2.0968	1.6830	1.3399	1.2285	2.6771	4.8784	30.272
4	2.4558	2.3216	2.0958	1.6794	1.3376	1.2229	2.6808	4.9116	30.558

2.2. DC-магнетронное формирование ZnO/Ag/Fe/Cu плёнок на стеклянных подложках

Метод магнетронного распыления, по сравнению с другими тонкопленочными технологиями, имеет ряд преимуществ: относительно низкой температурой подложки, высокой адгезией пленки к подложке, приемлемой скоростью роста и хорошей однородностью пленки. Для электропроводящей мишени возможна работа в режиме DC-магнетронного распыления на постоянном токе (direct current, DC). Основное преимущество метода DC-магнетронного распыления заключается в его широком применении в электронной промышленности для нанесения функциональных покрытий. Ранее нами с использованием DC-магнетронного распыления цинковой мишени в температурном диапазоне $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [42] были получены полупроводниковые пленки ZnO на подложках из стекла, кремния, а также на подложках из поли-3,4-этилендиокситиофена, легированного полистиролсульфонатом (PEDOT-PSS) и PEDOT-PSS в полимерной матрице PVA. Наноразмерные плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu на стеклянных подложках при комнатной температуре были получены DC-магнетронным распылением мишеней Zn/Ag/Fe/Cu следующего состава: 1) Zn/Ag₂/Fe₂/Cu1%; 2) Zn/Ag₂/Fe₂/Cu2%; и 3) Zn/Ag₂/Fe₃/Cu3% в аргон-кислородной среде при парциальном давлении 80 см³/мин для Ar и 17.5 см³/мин для O₂ на модернизированной установке УВН-71ПЗ при рабочем вакууме 0.666 Па. Установка представляет собой DC-магнетронное устройство для ионно-плазменного распыления металлической мишени, оснащённое системой измерения и контроля рабочего газа, блоком питания и индикации, а также двумя регуляторами расхода газов Ar и O₂, которые обеспечивают точное измерение и контроль (с точностью $\pm 1\%$) содержания газов и уровня вакуума в камере в процессе формирования пленки. Перед осаждением наноразмерных плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu подложки очищались ацетоном и этанолом, промывались дистиллированной водой и высушивались потоком азота N₂ чистотой 99.99%. Вакуумная камера распыления была предварительно дегазирована в течении 10 минут до 2.66×10^{-4} Па для обеспечения чистоты процесса напыления. Система на основе элемента Пельтье была использована для проведения экспериментов при комнатной температуре, которая обеспечивала снижение и стабилизацию температуры подложки с высокой точностью. Тонкие плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu определённой толщины были нанесены на подложки методом DC-магнетронного распыления мишеней Zn/Ag/Fe/Cu в газовой смеси Ar:O₂ = 3:1 при мощности 200 Вт, рабочем токе 500 мА, вакууме 0.666 Па и расстоянии между мишенью и подложкой 12 см. Измерение и контроль толщины пленки ZnO/Ag/Fe/Cu осуществлялись системой автоматического управления «Микрон-7» и спектрофотометром TF-C-UVIS-SR с точностью ± 0.1 нм.

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

Рентгеновские дифрактограммы (XRD) были получены на дифрактометре Empyrean (PANalytical) с использованием CuK α -излучения. Спектры пропускания регистрировались с помощью спектрофотометра TF-C-UVIS-SR,

(Stellar Net. Inc.) в диапазоне длин волн 220–1100 нм. Электрофизические измерения проводились на установке Escoria HMS-5000 (South Korea). Морфологические характеристики плёнок изучались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием системы HORIBA AFM-Raman LabRAM Nano system.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Получены тонкие плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu при ранее установленных оптимальных технологических параметрах DC-магнетронного распыления мишени Zn/Ag/Fe/Cu: мощность магнетронного источника 200 Вт, соотношение рабочих газов Ar:O₂ = 3:1, [41]. Дифрактограммы образцов плёнок приведены на рис.2. Наноразмерные плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu сформированы DC-магнетронным распылением трёх мишеней следующих составов: Zn95, Ag2, Fe2, Cu1% (a); Zn94, Ag2, Fe2, Cu2% (b) и Zn92, Ag2, Fe3, Cu3% (c) с толщинами плёнок: (кривые 1–4): 90, 130, 180 и 250 нм (1); 80, 135, 190 и 300 нм (2); 150, 180, 250 и 330 нм (3); 80, 114, 340 и 490 нм (4). Легирование вносит внутренние напряжения в кристаллическую решётку, вызывая небольшие смещения рефлексов, межплоскостных расстояний, параметров и объёма элементарных ячеек в структурах мишеней Zn/Ag/Fe и Zn/Ag/Fe/Cu (табл.1 и табл.2).

Для плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu (рис.2), полученных DC-магнетронным распылением первой (рис.2a) мишени, на дифрактограмме при всех толщинах плёнок наблюдаются характерные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям (002) и (101). Для второй (рис.2b) мишени при увеличении содержания Cu до 2% наблюдаются рефлексы 100 и 101, что

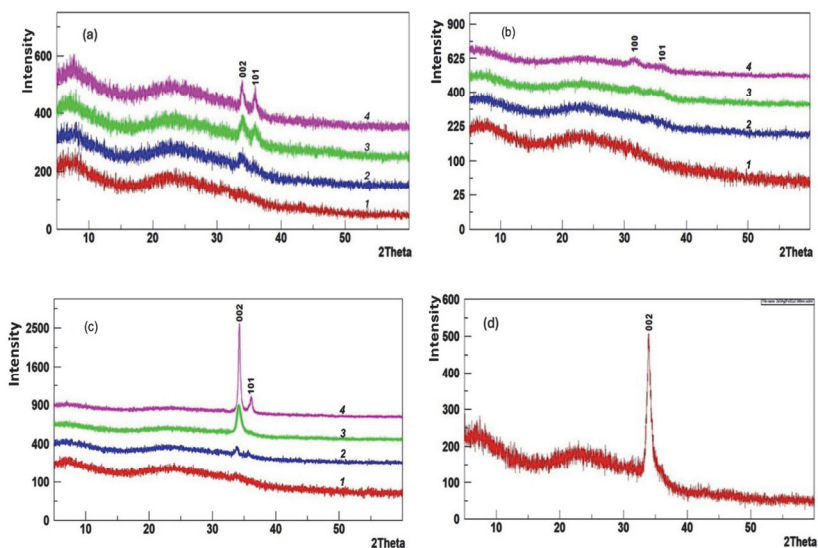


Рис.2. Дифрактограммы образцов плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu для трёх мишеней (a, b, c) следующего состава и толщин (1–4) плёнок: (a) Zn95Ag2Fe2Cu1%: (1) 90; (2) 130; (3) 180; и (4) 250 нм; (b) Zn94, Ag2, Fe2, Cu2%: (1) 150; (2) 180; (3) 250; и (4) 330 нм; (c) Zn 92, Ag2, Fe 3, Cu3%: (1) 80; (2) 114; (3) 340 и (4) 490 нм; (d) дифрактограмма образца плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu (состав мишени: Zn92, Ag2, Fe 3, Cu3%) толщиной 340 нм.

объясняется незначительным сужением решётки из-за меньшего ионного радиуса меди (табл.2). При магнетронном распылении третьей (рис.2с) мишени наблюдаются характерные рефлексы вдоль кристаллографических направлений 002 и 101, как на дифрактограммах плёнок, полученных при распылении первой мишени. На этой дифрактограмме (рис.2с) заметна выраженная текстура вдоль направления 002. На дифрактограмме образца плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu толщиной 340 нм (рис.2d) эта текстура хорошо выражена. Нецентросимметричность, пьезо- и пироэлектрические свойства ZnO и ZnO/Ag/Fe/Cu в форме вюрцита, высокая энергия связи экситона и регулируемая ширина запрещённой зоны оксида цинка имеют решающее значение в его применении в оптоэлектронике. Структура вюрцита относится к гексагональной кристаллической системе (пространственная группа $P6_3mc$) и состоит из чередующихся плоскостей тетраэдрически координированных ионов Zn и O, расположенных вдоль оси c , что определяет его широкое применение в различных оптоэлектронных устройствах.

Омические контакты к плёнкам ZnO/Ag/Fe/Cu для электрических измерений были сформированы методом импульсного лазерного напыления с использованием золота (Au) и серебра (Ag). Осаждение Au и Ag было проведено на вакуумной установке ВУП-4 с предельным остаточным давлением 2×10^{-6} мм рт. ст. Исследования проведены с использованием импульсного лазера с длиной волны излучения 1.064 мкм, длительностью импульса $\sim 3 \times 10^{-8}$ сек, интенсивностью в зоне облучения мишени от 10^8 до 10^9 Вт/см².

Золото было выбрано для создания омического контакта с пленкой ZnO/Ag/Fe/Cu p -типа проводимости. Контактное сопротивление ρ_c (p -ZnO/Ag/Fe/Cu) составляет 2.5×10^{-4} Ом см².

В табл.3 и 4 приведены электрофизические характеристики ZnO/Ag/Fe/Cu плёнок, представлена зависимость электрофизических параметров плёнок от их толщины, процентного содержания Fe и Cu в решётке Zn, а также концентрации свободных носителей для образцов с p -типом проводимости. Уменьшение объёмной концентрации носителей заряда n -типа в ZnO (от 1.53×10^{12} до $4.04 \times$

Табл.3. Электрофизические характеристики ZnO и ZnO/Ag/Fe/Cu плёнок p -типа проводимости на стеклянных подложках для мишеней с составами: (1) Zn и (2) Zn95/Ag2/Fe2/Cu1%

Толщина плёнок, нм		Тип проводимости		Объёмная концентрация носителей, см ⁻³		Удельное сопротивление, Ом·см		Подвижность, см ² /В·с	
		ZnO	ZnO/Ag/Fe/Cu	ZnO	ZnO/Ag/Fe/Cu	ZnO	ZnO/Ag/Fe/Cu	ZnO	ZnO/Ag/Fe/Cu
		Мишени							
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
90	80	n	p	1.05×10^{12}	8.53×10^{11}	6.84×10^5	8.64×10^5	230.21	56.1
130	135	n	p	8.31×10^{11}	7.45×10^{11}	3.04×10^5	1.50×10^6	247.31	57.0
180	190	n	p	6.11×10^{11}	2.53×10^{11}	5.58×10^4	1.58×10^6	277.17	75.2
250	300	n	p	4.04×10^{11}	1.05×10^{11}	5.37×10^4	7.87×10^5	287.11	71.3

Табл.4. Электрофизические характеристики ZnO/Ag/Fe/Cu плёнок *p*-типа проводимости на стеклянных подложках для мишеней с составами: 3) Zn94/Ag2/Fe2%Cu2% и 4)Zn92/Ag2/Fe3/Cu3%

Толщина плёнок, нм		Тип проводимости		Объёмная концентрация носителей, см ⁻³		Удельное сопротивление, Ом см		Подвижность, см ² /В·с	
		ZnO/Ag/Fe/Cu							
Мишени									
3	4	3	4	3	4	3	4	3	4
150	80	<i>p</i>	p	2.56×10 ¹¹	8.74×10 ¹⁵	1.67×10 ⁵	254	38.67	17.1
180	114	<i>p</i>	p	2.27 ×10 ¹²	5.21×10 ²¹	1.59×10 ⁵	64	47.30	3.7
250	340	p	p	6.60 ×10 ¹²	7.41×10 ²¹	1.04×10 ⁴	63	91.20	4.7
330	490	p	p	1.47 ×10 ¹³	4.71×10 ¹⁸	1.95×10 ⁴	118	92.10	5.7

10¹¹ см⁻³) и *p*-типа в ZnO/Ag/Fe/Cu (мишень №2, от 8.53×10¹¹ до 1.05×10¹¹, табл.3) при концентрации примесей 2% Ag, 2% Fe и 1% Cu в цинке наблюдалось с увеличением толщины плёнки от 90 до 250 нм для ZnO и от 80 до 300 нм для ZnO/Ag/Fe/Cu (табл.3).

Увеличение толщины плёнки ZnO при комнатной температуре приводит к снижению объёмной концентрации носителей заряда *n*-типа, поскольку совокупное воздействие повышенной плотности дефектов, а также рассеяния на границах зёрен и поверхностях препятствует эффективному транспорту носителей заряда. Это в конечном итоге приводит к повышению удельного сопротивления. В плёнках ZnO/Ag/Fe/Cu (мишень №2), по-видимому, происходит встраивание примесных атомов Cu путём замещения атомов цинка медью или же за счёт внедрения Cu в междоузельные пространства кристаллической решётки цинка.

В плёнках ZnO/Ag/Fe/Cu с увеличением концентрации Cu от 1 до 2 % (мишень №3) усиливается эффект встраивания примесных атомов в кристаллическую решётку ZnO как за счёт замещения цинка медью, так и за счёт внедрения Cu в междоузельные позиции. При этом с ростом толщины плёнок концентрация собственных дефектов ZnO внутри зёрен и на поверхности, вероятно, уменьшается.

Для DC-магнетронного распыления мишени №3 (табл.4) были предусмотрены толщины плёнок в интервале 150–330 нм исходя из результатов по концентрации носителей, полученных при DC-магнетронном распылении мишени №2 для толщин 80–300 нм (см. табл.3). В интервале толщин 150–330 нм при распылении мишени №3 наблюдалось увеличение концентрации носителей от 2.56×10¹¹ до 1.47×10¹³ см⁻³.

При создании мишени №4 (Zn92, Ag2, Fe3, Cu3%) было учтено несколько требований (см табл.4): сохранить структуру вюрцита ZnO, увеличить концентрацию носителей *p*-типа проводимости на два–три порядка (10²⁰–10²¹ см⁻³) по сравнению с концентрацией носителей в плёнках ZnO/Ag/Fe (10¹⁸ см⁻³) [41], наличие глубоких *p*-акцепторных уровней Cu в плёнках

ZnO/Ag/Fe/Cu, выбрать диапазон толщин 80–490 нм с целью увеличения концентрации носителей *p*-типа на два–три порядка относительно плёнок ZnO/Ag/Fe с сохранением структуры вюрцита. Достижение проводимости *p*-типа в ZnO посредством легирования цинка ионами Ag+Fe+Cu представляет собой актуальную и интересную задачу.

Совместное легирование цинка Ag+Fe+Cu позволяет преодолеть проблему низкой растворимости. При ДС-магнетронном распылении мишени Zn/Ag/Fe/Cu такое легирование может приводить к синергетическому эффекту. В этом случае комбинированное влияние на концентрацию носителей оказывается более значительным, чем сумма их индивидуальных воздействий, поскольку влияние собственных дефектов в ZnO приводит к более высокой эффективной концентрации акцепторов.

Каждый легирующий элемент вносит свой вклад в этот эффект: Ag действует как мелкий акцептор, Fe может замещать Zn без изменения структуры, а легирование Cu может модифицировать кристаллическую решетку. При ДС-магнетронном распылении мишени №4, Zn92/Ag2/Fe3/Cu3% для увеличения концентрации носителей *p*-типа проводимости, выбор интервала толщин пленки в диапазоне 80–490 нм имел решающее значение. В тонких плёнках (менее 100 нм) преобладает рассеяние носителей на границах зёрен, что приводит к снижению их подвижности и эффективной концентрации ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

В более толстых пленках этого же состава (например, от 114 до 340 нм) влияние поверхностного рассеяния значительно уменьшается. Оптимизация толщины в этом диапазоне позволила значительно увеличить концентрацию носителей плёнок *p*-типа проводимости Zn92/Ag2/Fe3/Cu3%, которая составила от 5.21×10^{21} до $7.41 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (табл.4). Ранее в работе [41] нами было показано, что прозрачность плёнок ZnO, полученных на стеклянных подложках составляет 85–95% в диапазоне длин волн 400–930 нм. Пропускание плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu на стеклянных подложках при комнатной температуре для составов мишеней: № 2 (Zn95, Ag2, Fe2, Cu1%), №3 (Zn94, Ag2, Fe2, Cu2%) и № 4 (Zn92, Ag2, Fe3, Cu3%) в диапазоне длин волн 460–930 нм показало, что степень прозрачности составляет 85–97% (рис.3). Исследована ширина запрещённой зоны плёнок ZnO и ZnO/Ag/Fe/Cu методом измерения их коэффициентов пропускания и отражения (рис.3) и определения положения фундаментальной полосы поглощения.

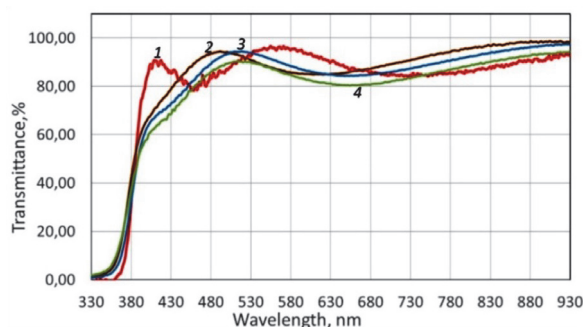


Рис.3. Спектры пропускания плёнок ZnO (1) и ZnO/Ag/Fe/Cu (кривые 2, 3 и 4), осаждённых из мишеней: 2 (Zn 95, Ag2, Fe2, Cu1%), 3 (Zn 94, Ag2, Fe2, Cu2%) и 4 (Zn 92, Ag2, Fe3, Cu3%). Толщина плёнок составляет 300 нм.

Табл.5. Ширина запрещённой зоны наноразмерных плёнок ZnO и ZnO/Ag/Fe/Cu, для мишеней состава: Zn(1), Zn95, Ag2, Fe2, Cu1% (2), Zn94, Ag2, Fe2, Cu2% (3) и Zn92, Ag2, Fe3, Cu3% (4)

Толщина плёнок, нм				Ширина запрещённой зоны, эВ			
Мишени				Мишени			
1	2	3	4	1	2	3	4
ZnO	ZnO/Ag/Fe/Cu			Zn O	ZnO/Ag/Fe/Cu		
90	80	150	80	3.45	3.71	3.56	3.76
130	135	180	114	3.40	3.48	3.54	3.51
180	190	250	340	3.37	3.43	3.46	3.44
250	300	330	490	3.35	3.41	3.44	3.43

Значение ширины запрещённой зоны плёнок ZnO согласуется с теоретическими значениями для объемного ZnO (табл.5). Экспериментальные значения ZnO/Ag/Fe/Cu 3.71–3.76 эВ достаточно близки и согласуются с данными авторов [21].

Исследования, выполненные методом АСМ, с использованием системы HORIBA AFM-Raman LabRAM Nano (программное обеспечение LabSpec 6), позволили провести комплексный анализ морфологии тонких наноразмерных пленок ZnO/Ag/Fe/Cu толщиной 80 и 490 нм. Зависимость характеристик поверхности от толщины пленки (рис.4а, b) свидетельствует о закономерном процессе роста. Для тонких пленок ZnO/Ag/Fe/Cu (80 нм) наблюдалась зернистая структура. Обработка данных и гистограммы распределения частиц по размерам выявили размеры кристаллитов ~90 нм. Поверхность характеризовалась наличием локальных углублений и относительно высокой шероховатостью (среднеквадратичное отклонение RMS ≈ 5.6 нм; средняя шероховатость Ra ≈ 7.2 нм). Такая морфология типична для стадии роста, где зарождение кристаллитов сопровождается образованием многочисленных границ зерен. Эти

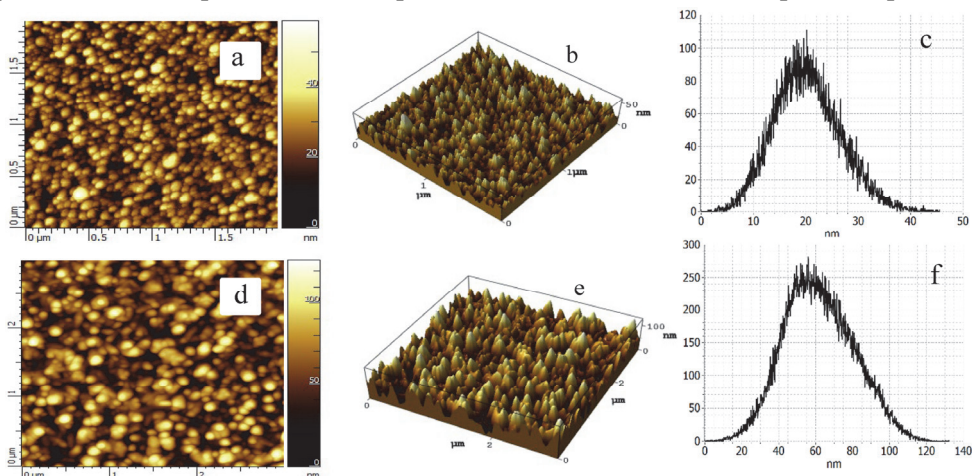


Рис.4. 2D, 3D АСМ-микрофотографии поверхности наноразмерных пленок и гистограммы ZnO/Ag/Fe/Cu *p*-типа проводимости толщиной 80 нм (а, с) и 490 нм (d, e, f).

границы действуют как дефектные области, создавая потенциальные барьеры для транспорта носителей заряда. Значительные изменения наблюдались для пленок толщиной 490 нм (рис.4d, e). На их поверхности наблюдался значительный рост зерен, достигающих размеров ~200 нм, а максимальная высота структур увеличилась до ~54 нм. В то же время шероховатость поверхности была резко снижена ($RMS \approx 1.7$ нм; $Ra \approx 2.6$ нм), что свидетельствует о формировании гладкого и практически непрерывного рельефа. Такая морфология характерна, когда зерна объединяются, а плотность межзеренных границ значительно уменьшается. В результате улучшаются условия переноса заряда: при уменьшении количества границ барьерные эффекты минимизируются, а длина свободного пробега носителей заряда увеличивается [43]. Улучшение морфологических параметров связано с функциональными свойствами пленок. Сглаживание поверхности минимизирует диффузное рассеяние света, сохраняя высокую прозрачность в диапазоне 85–97%. Одновременно крупнозернистая структура и уменьшение количества межзеренных границ повышают электропроводность. Важно отметить, что исследованные пленки демонстрируют высокую концентрацию дырок (10^{18} см⁻³), что делает их конкурентоспособными по сравнению с традиционными прозрачными проводящими оксидами. Высокая концентрация носителей заряда в сочетании с однородной морфологией обеспечивает оптимальный баланс между электропроводностью и оптической прозрачностью, что является ключевым требованием для практического применения в оптоэлектронике [44]. Пленки толщиной 490 нм продемонстрировали благоприятные свойства, сочетая крупнозернистую структуру, низкую шероховатость и высокую концентрацию носителей заряда. Эти особенности делают их перспективными для использования в качестве прозрачных электродов в оптоэлектронных устройствах, где требуются материалы как с хорошей проводимостью, так и с высокой прозрачностью.

4. Заключение

Сформированы мишени Zn/Ag/Fe/Cu введением трёх акцепторных примесей Ag+Fe+Cu в решётку Zn. Методом DC-магнетронного распыления Zn/Ag/Fe/Cu мишеней при комнатной температуре получены наноразмерные плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu. Варьированием толщин плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu при ранее разработанных технологических параметрах определены оптимальные толщины тонких пленок ZnO/Ag/Fe в интервале 80–490 нм, при которых формируются ориентированные, кристаллические, стехиометричные пленки на стеклянных подложках. Введением легирующих примесей в решётку цинка с учётом эффекта компенсации разницы в размерах ионов легирующих элементов и ионов цинка достигнута возможность внесения допирующей примеси в решётку Zn. Сформирована структура вюрцита в ZnO, которая сохраняется в легированной плёнке ZnO/Ag/Fe/Cu. Определено влияние легирующих примесей (Ag+Fe+Cu) на электрофизические и оптические свойства плёнок ZnO/Ag/Fe/Cu на стеклянной подложке.

Получены тонкие плёнки ZnO/Ag/Fe/Cu *p*-типа проводимости при комнатной температуре подложки, с концентрацией свободных носителей порядка 10^{21} см⁻³. Прозрачность порядка 85–97%, концентрация свободных

носителей *p*-типа проводимости увеличена от 10^{18} до 10^{21} см⁻³, по сравнению с введением нами ранее двух акцепторных примесей Ag +Fe в решётку цинка.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Carofiglio, S. Barui, V. Cauda, M. Laurenti. Appl. Sci., **10**, 5194 (2020).
2. D. Buckley, A. Lonergan, C. O'Dwyer. ECS J. Solid State Sci. Technol., **14**, 20 (2025).
3. S. Vyas, J. Matthey Technol. Rev., **64**, 202 (2020).
4. N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan. Sci. Technol. Adv. Mater., **9**, 35 (2008).
5. L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York. J. Nanoparticle Res., **9**, 479 (2007).
6. J. Gupta, M. Irfan, N. Ramgir, K.P. Muthe, A.K. Debnath, S. Ansari, J. Gandhi, C.T. Ranjith-Kumar, M. Surjit. Front // Microbiol, **13**, 881595 (2022).
7. H.S. Elshafie, A. Osman, M.M. El-Saber, I. Camele, E. Abbas. Plant Pathol. J., **39**, 265, (2023).
8. G. Bisht, S. Rayamajhi. Nanobiomedicine (Rij), **3**, 9 (2016).
9. E. Arakelova, A. Khachatryan, K. Avjyan, Z. Farmazyanyan, A. Mirzoyan, L. Savchenko, S. Ghazaryan, F. Arsenyan. Nat. Sci., **2**, 1341 (2010).
10. E.R. Arakelova, S.G. Grigoryan, A.M. Khachatryan, A.A. Mirzoian, Z.M. Farmazyanyan, S.L. Grigoryan, M.A. Yeranossyan, F.G. Arsenyan, R.E. Muradyan, H.V. Gasparyan. Nat. Sci., **11**, 61 (2019).
11. E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, A.A. Mirzoian, S.L. Grigoryan, R.E. Muradyan, H.R. Stepanyan, S.G. Grigoryan, M.A. Yeranossyan. Appl. Phys. A, **130**, 152 (2024).
12. E.R. Arakelova, S.G. Grigoryan, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan, L.M. Savchenko, F.G. Arsenyan. Int. J. Med. Sci. Eng., **7**, 1075 (2013).
13. E. Nowak, M. Szybowicz, A. Stachowiak, W. Koczorowski, D. Schulz, K. Paprocki, K. Fabisiak, S. Los. Appl. Phys. A, **126**, 552 (2020).
14. K.D.A. Kumar, S. Valanarasu, S.R. Rosario, V. Ganesh, M. Shkir, C.J. Sreelatha, S. AlFaify. Solid State Sci., **78**, 58 (2018).
15. G. Saxena, I.A. Salmani, M.S. Khan. Nano-Structures & Nano-Objects, **35**, 100986 (2023).
16. B. Sahoo, D. Behera, S.K. Pradhan, D.K. Mishra, S.K. Sahoo, R.R. Nayak, K.P.C. Sekha. Mater. Res. Express, **6**, 1150a6 (2019).
17. Shreepooja Bhat, P. Asha Hind, A. Ayana, B.V. Rajendra. Physica B: Condensed Matter, **715**, 417617 (2025).
18. F. Amani, H. Bidadi, M. A. Mohammadi. Optical Materials, **156**, 115965, (2024).
19. B. Boiko, M. Yermakov, R. Pshenychnyi, O. Klymov, A. Opanasyuk, O. Dobrozhan, O. Diachenko, Vicente Muñoz-Sanjosé. Physica B: Condensed Matter, **705**, 417086 (2025).
20. F. Bouaraba, M.S. Belkaid, S. Lamri. J. Nano-Electron. Physics, **10**, 04001 (2018).
21. Y. Zhang, J. Li, K. Lin. J. Appl. Phys., **138**, 065101 (2025).
22. K.M. Sandeep, S. Bhat, S.M. Dharmaprakash. J. Phys. Chem. Solids, **104**, 36 (2017).
23. N. Narayanan, N.K. Deepak. Optik, **158**, 1313 (2018).
24. D. Das, P. Mondal. RSC Adv., **4**, 35735 (2014).
25. J. Costa, T. Peixoto, A. Ferreira, F. Vaz, M.A. Lopes. J. Biomed. Mater. Res. A., **107**, 2150 (2019).
26. M. Laurenti, M. Castellino, D. Perrone, A. Asvarov, A. Chiolerio, G. Canavese. Sci. Rep., **7**, 41957 (2017).
27. K. Portillo-Cortez, S.R. Islas, A. Serrano-Lázaro, A. Ortiz, M.F. García-Sánchez, J.C. Alonso, A. Martínez, C. Ramos, A. Dutt, G. A. Santana. Appl. Surf. Sci. Adv., **9**,

- 100255 (2022).
28. **B. Sarma, B.K. Sarma.** J. Alloys Compd., **734**, 210 (2018).
 29. **E. Indrajith Naik, T.S. Sunil K. Naik, E. Pradeepa, S. Singh, H.S.B. Naik.** Mater. Chem. Phys., **281**, 125860 (2022).
 30. **R. Sha, A. Basak, P.C. Maity, S. Badhulika.** Sens. Actuators Repo., **4**, 100098 (2022).
 31. **Z.M. Qin, Z.J. Xu, X.Z. Sun.** Surfaces and Interfaces, **65**, 106539 (2025).
 32. **Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, Y. Li.** Sol. State Ionics, **360**, 115544 (2021).
 33. **M. Maafa.** Biosensors, **15**, 61 (2025).
 34. **M. Bhakyalatha, S. Sathish, K.C. Sekhar, J.P.B. Silva, K. Kamakshi.** Microchemical J., **213**, 113893 (2025).
 35. **S. Jiang, X. Zhao, J. Zhang, B. Fang, H. Chen, L. Ma, Z. Ding, J. Wei, N. Hao.** Sensors and Actuators: A. Physical, **371**, 115337 (2024).
 36. **N. Bhadwal, R.B. Mrad, K. Behdinan.** Sensors, **8**, 3859 (2023).
 37. **M. Khan, G.A. Nowsherwan, R. Ali, M. Ahmed, N. Anwar, S. Riaz, A. Farooq, S.S. Hussain, S. Naseem and J.R. Choi.** Molecules, **28**, 7963 (2023).
 38. **M.A. Moiz, A. Mumtaz, M. Salman, S.W. Husain, A.H. Baluch, M. Ramzan.** Chem. Phys. Lett., **781**, 138979 (2021).
 39. **C. Jin, J. Zhou, Z. Wu, and J.X.J. Zhang.** Adv. Energy Sustainability Res., **222**, 2500017 (2025).
 40. **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 Engeneering, **1**, 53 (2022).
 41. **E.R. Arakelova, S.L. Grigoryan, S.G. Aghbalyan, A.B. Mirzoyan, L.M. Savchenko, A.M. Khachatryan, A.S. Tsokolakyan.** J. Contemporary Physics, **59**, 315 (2025).
 42. **E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan, N.S. Aramyan, V.A. Gevorkyan, S.G. Grigoryan, G.N. Mirzoyan.** J. Contemporary Physics, **46**, 293 (2011).
 43. **T. Minami.** Semicond. Sci. Technol., **20**, 35 (2005).
 44. **K. Elmer.** Semicond. Nature Photonics, **6**, 809 (2012).

STRUCTURAL DESIGN OF Zn/Ag/Fe/Cu TARGETS AND FORMATION OF ZnO/Ag/Fe/Cu THIN FILMS OF *p*-TYPE CONDUCTIVITY BY THE DC- MAGNETRON METHOD AT ROOM TEMPERATURE

E.R. ARAKELOVA, S.L. GRIGORYAN, A.A. MIRZOIAN, A.B. MIRZOIAN,
L.M. SAVCHENKO, A.M. KHACHATRYAN, M.S. YERANOSYAN

By doping zinc with transition metals (Ag+Fe+Cu), the following targets were formed: Zn/Ag/Fe/Cu (Zn95, Ag2, Fe2, Cu 1%; Zn94, Ag2, Fe2, Cu2% and Zn92, Ag2, Fe3, Cu3%). Targets with insignificant changes in the Zn lattice parameters were obtained. Nanosized ZnO/Ag/Fe/Cu films with *p*-type conductivity on glass substrates at room temperature were formed by DC- magnetron sputtering of Zn/Ag/Fe/Cu targets with a given stoichiometric composition in an Ar: O₂ gas mixture in a vacuum of about 0.666 Pa. The structural, electrical, optical, and morphological characteristics of the obtained films were studied using X-ray diffractometry (XRD), atomic force microscopy, UV/VIS spectroscopy, and Hall measurements. The diffraction patterns of the ZnO/Ag/Fe/Cu films revealed characteristic reflexes of interplanar spacings along the 002 and 101, as well as 100 and 010 crystallographic directions. The transmittance of the studied films was approximately 85–97% in the wavelength range of 460–930 nm. The concentration of free carriers in the ZnO/Ag/Fe/Cu films was approximately 10²¹ cm⁻³. ZnO/Ag/Fe/Cu films, can be integrated into optoelectronic devices as functional elements.