

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

Н. А. Босак^{1*}, С. Т. Пашаян², Л. В. Баран³, В. В. Малютина-Бронская⁴,
В. С. Дробуш¹, А. С. Кузьмицкая⁴

УДК 621.373.826:533.9+537.9

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by

² Институт физических исследований НАН Республики Армения, Аштарак, Армения

³ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: baran@bsu.by

⁴ ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”, Минск, Беларусь;

e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

(Поступила 20 июня 2025, в окончательной редакции 9 сентября 2025,
принята к печати 19 сентября 2025)

Представлены результаты комплексного исследования тонких пленок оксида цинка $\text{ZnO}+15\%\text{Co}$, осажденных в вакууме ($p = 2.2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) на кварцевую и кремниевую подложки при многоимпульсном высокочастотном ($f \sim 10\text{--}12$ кГц) лазерном воздействии на керамическую мишень с плотностью мощности лазерного излучения $q = 81$ МВт/см². Изучена морфология полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания. Проведен анализ фотоэлектрических свойств структуры $\text{ZnO}+15\%\text{Co}/\text{Si}$.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие, тонкая пленка, спектры пропускания и отражения, вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики.

The studies of thin $\text{ZnO}+15\%\text{Co}$ films, deposited in vacuum ($p = 2.2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) on the quartz and silicon substrates under multipulse high-frequency ($f \sim 10\text{--}12$ kHz) laser action on a ceramic target at the laser power density of $q = 81$ MW/cm² were conducted. The morphology of the obtained films was studied using atomic force microscopy, the features of the transmission spectra were presented. The analysis of the photoelectrical properties of $\text{ZnO}+15\%\text{Co}/\text{Si}$ structure was carried out.

Keywords: high-frequency laser effect, thin film, transmission and reflections spectra, current-voltage and farad-voltage characteristics.

Введение. Наноструктурированные пленки из оксидов металлов широко применяются в микроэлектронике. Легирование элементами переходных металлов позволяет варьировать оптические, электрические, а также магнитные (например, ферромагнетизм) свойства. Структуры ZnO , легированные 1 % Fe, проявляют диамагнитный характер [1], в то время как слабая ферромагнитная природа наблюдается для ZnO , легированных 2, 3 и 4 % Fe [2], причем при комнатной температуре ферромагнетизм проявлялся в тонкой пленке $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ и был вызван примесью в виде кластеров Co. Собственный ферромагнетизм наблюдался в наночастицах ZnO , легированных кобальтом [3]. В работе [4] изучены магнитные свойства, температурные зависимости сопротивления, эффект Холла и магнетосопротивление эпитаксиальных пленок оксида цинка, легированного кобальтом. Обнаружен ферромагнетизм при

SURFACE MORPHOLOGY, OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF COBALT-DOPED ZINC OXIDE FILMS PRODUCED BY LASER DEPOSITION

N. A. Bosak^{1*}, S. T. Pashayan², L. V. Baran³, V. V. Malutina-Bronskaya⁴, V. S. Drobush¹, A. S. Kuzmitskaya⁴ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by; ² Institute for Physical Research of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Ashtarak, Armenia; e-mail: stpashayan@gmail.com; ³ Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: baran@bsu.by; ⁴ SSPA “Optics, Optoelectronics, and Lazer Technology”, Minsk, Belarus; e-mail: malyutina@oelt.basnet.by)

комнатной температуре. Ферромагнитные свойства у оксида цинка появляются только в поликристаллах при достаточной плотности границ зерен. Критический размер зерен составляет ~20 нм у чистого ZnO и >40 мкм у оксида цинка, легированного железом [5]. Пленки оксида цинка ZnO, легированные марганцем, привлекают внимание как важный вид разбавленных магнитных полупроводников (diluted magnetic semiconductors – DMS) [6]. Сообщается об открытии бокового фотоэлектрического эффекта (lateral photoelectric effect – LPE) в тонкой пленке ZnO, легированной Mn, на основе структуры DMS/SiO₂/Si. В работе [7] в диапазоне температур 30—300 К исследованы теплопроводность и теплоемкость поликристаллов оксида цинка, легированного марганцем. Показано существенное влияние вторичной фазы или кластеров MnO, образовавшихся при легировании, на температурные зависимости теплофизических свойств поликристаллических пленок ZnO. Тонкие пленки оксида цинка ZnO, легированные 10 % ITO (оксидом индия-олова), на подложках из анодного оксида алюминия сформированы в вакууме при высокочастотном лазерном осаждении. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучены морфологии пленок на пористой и беспористой поверхностях подложек. Экспериментально исследованы оптические свойства пленок в видимой, ближней и средней ИК-областях спектра электромагнитного излучения, спектры комбинационного рассеяния, а также особенности фотолюминесцентных характеристик [8]. Высококристаллические тонкие пленки ZnO с добавками Cu и Al получены при импульсном лазерном осаждении в вакууме [9]. Для изучения структурных, композиционных и магнитных свойств пленок использовались рентгеновский дифрактометр, рентгеновский фотоэлектронный спектрометр и вибрационный магнитометр соответственно. Для проводящих тонких пленок ZnO:Cu наблюдался ферромагнетизм. В [10] изучены морфологические свойства поверхности, оптические характеристики и спектры пропускания и отражения в видимой области нанокompозитных структур ZnO, легированных Co и полученных на подложках из монокристаллического кремния и сапфира методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Магнитные свойства наноструктурированных пленок ZnO+4% Co представлены в [11]. Обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре в разбавленных магнитных полупроводниках в тонких пленках ZnO, легированных Co [12], с использованием ИЛО. Исследованы магнитные и электрические свойства полученных пленок.

Структура тонкой пленки определяет ее магнитные и электрические свойства, поэтому выбор давления кислорода является одним из ключевых факторов для обеспечения получения высококачественных разбавленных магнитных полупроводниковых пленок на основе ZnO методом ИЛО. Пленка оксида цинка ZnO, легированная Co, была нанесена на кремниевую подложку *n*-типа при комнатной температуре с использованием золь-гель метода [13]. Электрофизические характеристики диода Au/ZnO:Co/*n*-Si свидетельствуют о его хороших выпрямляющих и фотоэлектрических свойствах. Диод показывает высокий фототок при обратном смещении и демонстрирует большой фотоэлектрический эффект. В [14] исследовано влияние сильного магнитного поля на окисление пленок оксида цинка ZnO, легированных Co, и установлено, что магнитное поле является эффективным инструментом изменения структуры, оптических, электрических и магнитных свойств пленок. Расчет по классической теории электромагнетизма показывает, что наночастицы Co, диспергированные в матрице ZnO, усиливая локальное поле, могут способствовать формированию проводящих нитей в наноструктурированных пленках ZnO–Co, полученных методом магнетронного распыления (МР) при комнатной температуре, и снижать рабочие напряжения [15]. Кристаллическая структура и фаза тонких пленок оксида цинка ZnO:Co, полученных методом МР, имеют гексагональную структуру вюрцита [16]. Ферромагнетизм легированных пленок проанализирован с помощью магнитометрии вибрационного образца и магнитооптического эффекта Керра. Установлено, что ферромагнетизм пленок возрастает с увеличением концентрации кобальта.

Таким образом, свойства тонких пленок определяются как легирующей примесью, так и методом получения. Ферромагнитные свойства тонких пленок ZnO:Co, полученных методом ИЛО, исследованы достаточно хорошо, однако их оптические и электрические свойства мало изучены. Поэтому исследование оптических и электрических свойств пленок ZnO:Co, полученных методом высокочастотного ИЛО, является актуальной задачей оптоэлектроники.

В настоящей работе исследованы структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом ZnO+15%Co, осажденных в вакууме на кварцевую и кремниевую подложки при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [17].

Экспериментальная установка и методы исследования. Пленки оксида цинка, легированного кобальтом ZnO+15%Co, осаждались методом ИЛО керамических мишеней в вакууме ($p = 2.2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1.06$ мкм) с регулируемой частотой повторения

лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития (LiF) с F_2^- -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте $\tau \sim 85$ нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 81$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 10$ —12 кГц. Морфология поверхности образцов исследована с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP и сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro. Для идентификации элементов и количественного анализа элементного состава использован метод рентгеноспектрального микроанализа. Исследования проведены с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80. Для исследования распределения анализируемых элементов вдоль поверхности образца осуществлялось сканирование электронным лучом вдоль заданной линии.

Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем ИК-диапазоне измерено на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней ИК-области зарегистрированы с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400—4000 см⁻¹. Вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики измерены с помощью автоматизированного измерителя иммитанса Е7-20 при комнатной температуре. ВФХ измерены на частотах сигнала 100, 500 кГц и 1 МГц, амплитуде сигнала 20 мВ.

Результаты и их обсуждение. АСМ-изображения морфологии поверхности пленок ZnO+15%Co представлены на рис. 1. При исследовании морфологии поверхности в режиме амплитудно-частотной модуляции методом постоянной силы установлено, что при осаждении на кварцевую подложку формируется развитая поверхность пленок со средним перепадом высот 308 нм при среднеквадратичной шероховатости 131 нм. Основные параметры шероховатости определялись в пяти точках образца при сканировании области размером 20×20 мкм. На поверхности пленок обнаружено большое количество частиц разных размеров и отдельных конгломератов. Латеральный размер частиц пленки на кварцевой подложке 30—200 нм, высота конгломератов 800 нм. При осаждении на кремниевую подложку также формируется развитая поверхность пленок, при этом средний перепад высот больше, чем для пленок

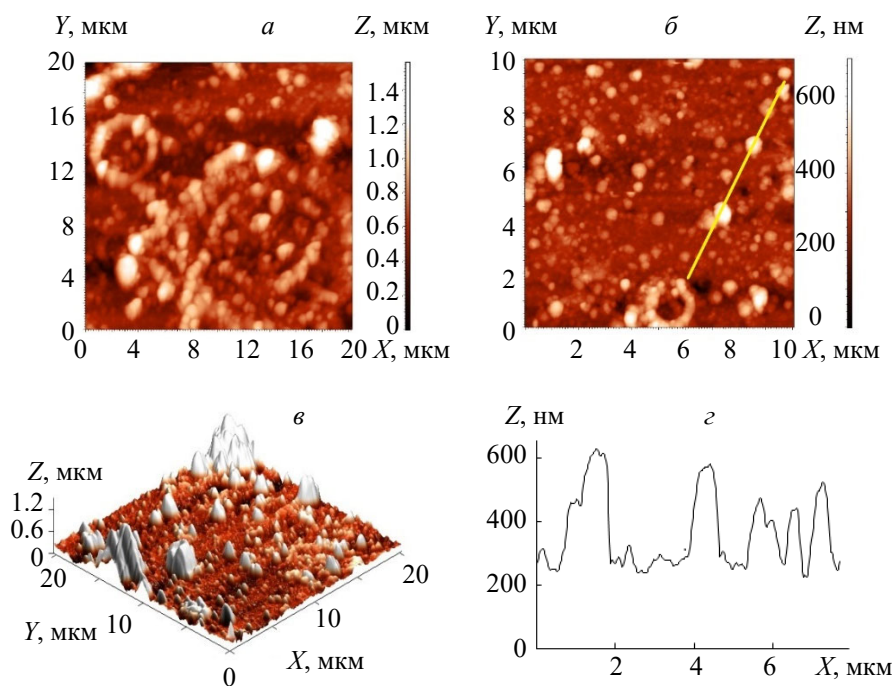


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO+15%Co на кремниевой подложке (а, в), кварцевой подложке (б) и профиль сечения вдоль выделенной линии (г)

на кварцевой подложке, и составляет 396 нм при среднеквадратичной шероховатости 149 нм. Латеральный размер частиц 80—380 нм, высота отдельных конгломератов достигает 1.5 мкм. Методом растровой электронной микроскопии получены изображения поверхности пленки ZnO+15%Co, идентичные АСМ-изображениям (рис. 2, *а*). Типичная гистограмма распределения латерального размера частиц пленки ZnO+15%Co на кремниевой подложке представлена на рис. 2, *б*.

Рентгеноспектральный микроанализ по площади при увеличении $\times 500$ показал корреляцию качественного и количественного элементных составов пленок с используемой при ИЛО мишенью. При сканировании электронным лучом вдоль заданной линии установлено, что кобальт распределен по всей толщине пленки, при этом на поверхности в некоторых частицах обнаружено повышенное его содержание (рис. 3), что свидетельствует об образовании отдельных частиц Co в пленках.

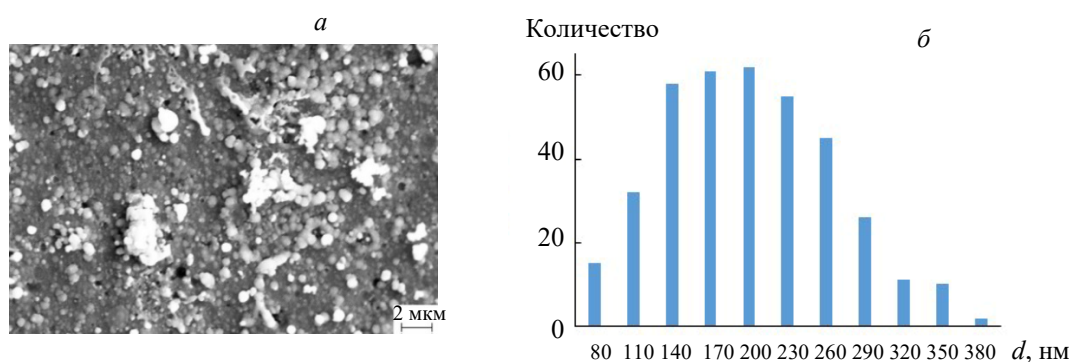


Рис. 2. Изображение поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO+15%Co на кремниевой подложке (*а*), полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, и гистограмма распределения латерального размера частиц на поверхности (*б*)

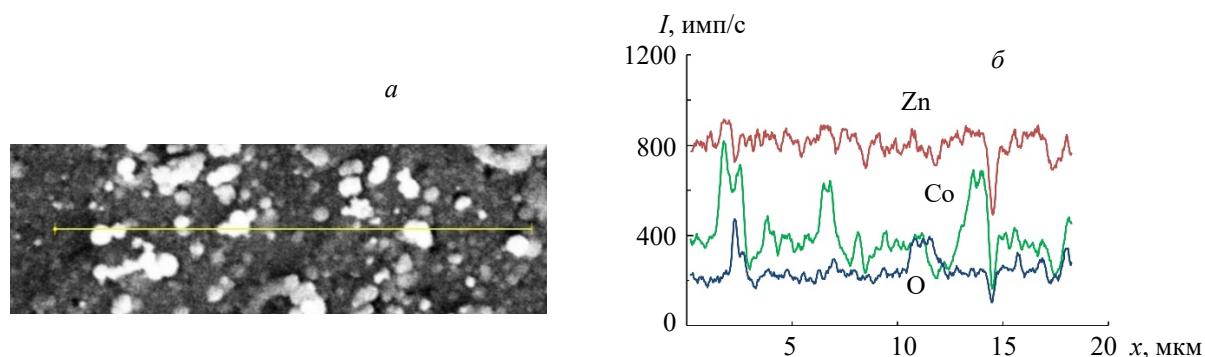


Рис. 3. Распределение элементов вдоль выделенной линии, полученное методом рентгеноспектрального микроанализа

Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO+15%Co на кварцевой подложке в ближней ИК-области (рис. 4, *а*) возрастает от $T = 1.2\%$ на $\lambda = 762$ нм до $T = 28.5\%$ на $\lambda = 2496$ нм. В области $\lambda = 2700$ — 2800 нм наблюдается полоса минимального пропускания (на уровне единиц процентов), обусловленная в том числе пропусканием кварцевой подложке в данном диапазоне. Пропускание пленки оксида цинка с добавкой кобальта в средней ИК-области сильно возрастает от $T = 0.4\%$ на частоте $\nu = 2092$ см^{-1} до $T = 32\%$ на $\nu = 2897$ см^{-1} (рис. 4, *б*). В диапазоне $\nu = 2103$ — 3590 см^{-1} в спектре пропускания наблюдается максимум, что свидетельствует об эффекте просветления. Вблизи $\nu = 3663$ см^{-1} наблюдается интенсивная полоса поглощения. В спектре отражения виден рост коэффициента отражения от $R = 0.76\%$ на $\lambda = 209$ нм до $R = 52\%$ на $\lambda = 837$ нм с плавным уменьшением до $R = 4.9\%$ на $\lambda = 945$ нм и максимальным значением $R = 6.4\%$ на $\lambda = 1100$ нм.

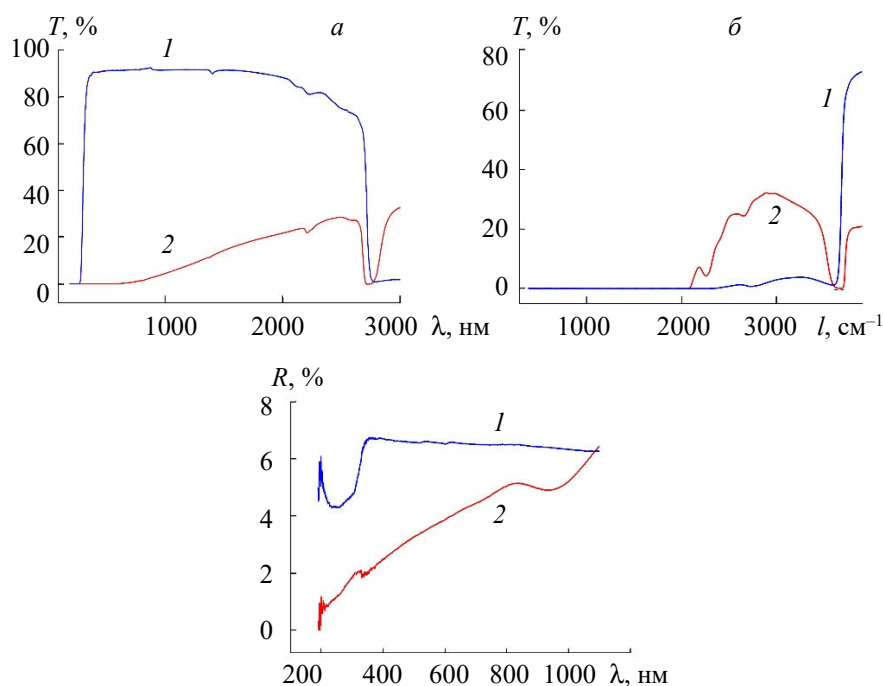


Рис. 4. Спектры пропускания кварцевой подложки (1) и лазерно-осажденной пленки ZnO+15% Co на кварцевой подложке в видимой, ближней (*a*) и средней ИК-областях (*б*); спектры отражения кварцевой подложки (1) и лазерно-осажденной пленки на кварцевой подложке (2) в видимой и ближней ИК-областях (*в*)

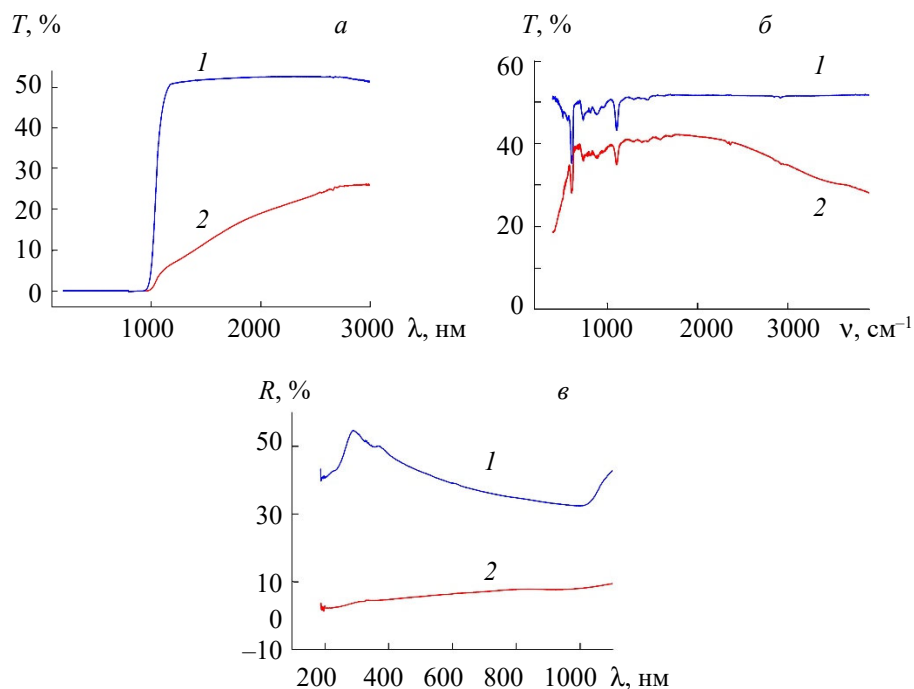


Рис. 5. Спектры пропускания кремниевой подложки (1) и лазерно-осажденной пленки ZnO+15%Co на кремниевой подложке в видимой, ближней (*a*) и средней ИК-областях (*б*); спектры отражения кремниевой подложки (1) и лазерно-осажденной пленки на кремниевой подложке (2) в видимой и ближней ИК-областях (*в*)

Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO+15%Co на кремниевой подложке в ближней ИК-области (рис. 5, *а*) возрастает от $T = 0.6\%$ на $\lambda = 1008$ нм до $T = 26\%$ на $\lambda = 2824$ нм. Пропускание пленки ZnO+15%Co в средней ИК-области увеличивается от $T = 18.6\%$ на частоте $\nu = 410$ см⁻¹ до $T = 42\%$ на $\nu = 1816$ см⁻¹ и постепенно уменьшается до $T = 28\%$ на $\nu = 3894$ см⁻¹ (рис. 5, *б*). В спектре отражения пленки оксида цинка с кобальтом на кремниевой подложке (рис. 5, *в*) коэффициент отражения увеличивается от $R = 2.3\%$ на $\lambda = 230$ нм до $R = 9.3\%$ на $\lambda = 1094$ нм.

На рис. 6 показаны ВАХ и ВФХ структуры ZnO+15%Co/Si. Из рис. 6, *а* видно, что отношение тока при положительном напряжении (20 В) к току при отрицательном напряжении (–20 В) составляет 19.8. В области положительных напряжений смещения ВАХ имеют несколько участков с разными типами проводимости: при напряжениях от 0 до 7.5 В — омическая проводимость; в области 7.5–18 В ВАХ в координатах вида $I/U(U^2)$ представляет собой линейную зависимость, свидетельствующую о механизме проводимости Пула—Френкеля, согласно которому при данных электрических полях, приложенных к структуре, изменяется вид потенциальных барьеров для носителей зарядов между атомами кристаллической решетки; при напряжениях >18 В наблюдается омическая проводимость.

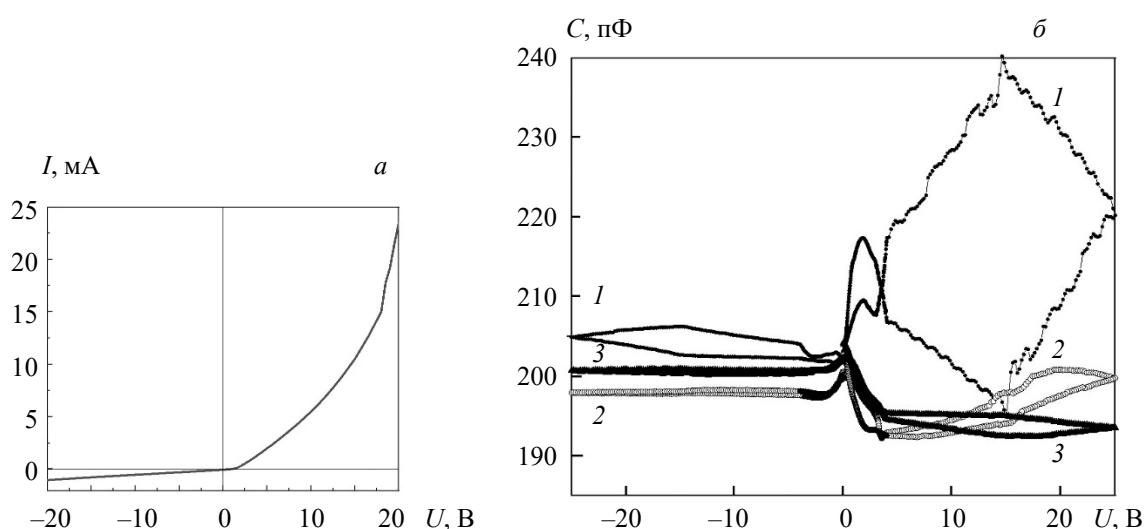


Рис. 6. Вольт-амперная (*а*) и вольт-фарадная (*б*) характеристики структуры ZnO+15%Co/Si при $f = 100$ (1), 500 кГц (2) и 1 МГц (3)

На рис. 6, *б* представлены ВФХ структуры ZnO+15%Co/Si, измеренные на частотах 100, 500 кГц и 1 МГц. Введение металлической примеси привело к формированию ВФХ несимметричного типа, не характерного для структур типа металл—оксид—полупроводник. На ВФХ в области положительных напряжений наблюдается гистерезис на частоте 100 кГц при обеих полярностях напряжения смещения, а на частотах 500 кГц и 1 МГц при положительных напряжениях смещения, подаваемых на пленку ZnO+15%Co, величина гистерезиса уменьшается с ростом частоты сигнала (рис. 6, *б*). В области смещения напряжений от 0 до 5 В наблюдается максимум, который с ростом частоты сигнала падает. Изменения общей емкости структуры в области положительных напряжений с ростом частоты вызваны изменением емкости границ зерен в композитной пленке ZnO+15%Co и емкости границ раздела структуры ZnO+15%Co/Si и обусловлены введением легирующей примеси Co³⁺.

Заключение. Методом высокочастотного лазерного распыления получены нанокристаллические пленки ZnO+15%Co на кварцевой и кремниевой подложках с латеральным размером частиц 30–200 нм (среднеквадратичной шероховатостью 131 нм) и 80–380 нм (среднеквадратичной шероховатостью 149 нм). Пропускание пленки на кварцевой подложке в ближней ИК-области возрастает от $T = 1.2\%$ на $\lambda = 762$ нм до $T = 28.5\%$ на $\lambda = 2496$ нм. В области $\lambda = 2700$ –2800 нм наблюдается полоса минимального пропускания на уровне единиц процентов. Установлено, что для структуры ZnO+15%Co/Si отношение тока при положительном напряжении (20 В) к току при отрицательном напряжении (–20 В) составляет 19.8. Основные механизмы проводимости: при отрицательных напряжениях — омический, при положительных — омический и Пула—Френкеля. Ионы кобальта (Co³⁺), диспергированные в матрице ZnO, способствуют формированию токопроводящих путей в микро-

структурированных пленках ZnO–Co, что обуславливает высокие значения тока структуры ZnO+15%Co/Si при положительных напряжениях смещения, подаваемых на пленку оксида, и оказывает сильное влияние на емкостные свойства структуры ZnO+15%Co/Si, приводящие к появлению гистерезиса при положительных напряжениях.

- [1] P. K. Shanna, R. K. Dutta, A. C. Pandey, S. Layek, H. C. Venna. *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** (2009) 2587—2591
- [2] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Hun, W. K. Choo. *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 6066—6071
- [3] Z. H. Zhang, X. F. Wang, J. B. Xu, S. Muller, C. Ronning, Q. Li. *Nature Nanotechnology*, **4**, N 8 (2009) 523—527
- [4] В. Г. Кытин, В. А. Кульбачинский, Д. С. Глебов, Л. И. Бурова, А. Р. Кауль, О. В. Реукова. *ФТП*, **44**, № 2 (2010) 164—169
- [5] Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. А. Мазилкин, Г. Шютц, Э. Гёринг, Б. Барецки, П. Б. Страумал. *Письма в ЖЭТФ*, **97**, № 6 (2013) 415—426
- [6] J. Lu, H. Wang. *Opt. Express*, **20**, N 19 (2012) 21552—21557
- [7] Х. Т. Игамбердиев, Ш. У. Юлдашев, Т. W. Kang, В. О. Пеленович, Ш. М. Рахимова, Т. Х. Ахмедов. *ФТТ*, **54**, № 10 (2012) 1835—1838
- [8] Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, А. Н. Чумаков, А. А. Шевченко, Л. В. Баран, А. Г. Кароза, Т. Ф. Райченко, Н. А. Босак, А. А. Иванов, Х. Чжан. *Докл. БГУИР*, **119**, № 1 (2019) 91—98
- [9] S. Karamat, R. S. Rawat, P. Lee, T. L. Tan. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200** (2010) 072045(1—5)
- [10] M. V. Vuichyk, Z. F. Tsybrii, S. R. Lavoryk, K. V. Svezhentsova, I. S. Virt, A. Chizhov. *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, **17**, N 1 (2014) 80—84
- [11] B. Cieniek, I. Stefaniuk, I. Virt. *Nukleonika*, **58**, N 3 (2013) 359—363
- [12] G. Li Wang, Xue-qiong Su, Yi Lu, Jiang-bo Chen. *Proc. SPIE*, **8904** (2013) 890402(1—6)
- [13] Fahrettin Yakuphanoglu. *J. Alloys Compd.*, **494** (2010) 451—455
- [14] Guojian Li, Huimin Wang, Qiang Wang, Yue Zhao, Zhen Wang, Jiaojiao Du, Yonghui Ma. *Nanoscale Res. Lett.*, **10** (2015) 112(1—8)
- [15] Xiaoli Li, Yana Shi, Jie Li, Yuhao Bai, Juan Jia, Yanchun Li, Xiaohong Xu. *Mater. Res. Express*, **4** (2017) 036407(1—6)
- [16] R. Siddheswaran, R. Medln, C. Esther Jeyanthi, S. Gokul Raj, R. V. Mangalaraja. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Proc.*, **125** (2019) 592(1—9)
- [17] А. Н. Чумаков, В. Б. Авраменко, Н. А. Босак. *Журн. прикл. спектр.*, **79**, № 2 (2012) 279—287
[A. N. Chumakov, V. B. Avramenko, N. A. Bosak. *J. Appl. Spectr.*, **79** (2012) 261—268]