

03,13

Эффект интерфейсного легирования системы наностержней оксида цинка

© А.А. Рябко¹, Д.С. Мазинг², А.А. Бобков², А.И. Максимов², В.С. Левицкий¹, Э.Ф. Лазнева³,
А.С. Комолов³, В.А. Мошников², Е.И. Теруков¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический институт „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.a.ryabko93@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июня 2022 г.

В окончательной редакции 16 июня 2022 г.

Принята к публикации 18 июня 2022 г.

Обнаружен эффект возрастания электропроводности системы наностержней оксида цинка ZnO в 10^5 раз при атомно-слоевом осаждении тонкого диэлектрического слоя оксида алюминия Al_2O_3 . Показано, что изменение электропроводности ZnO при атомно-слоевом осаждении Al_2O_3 на поверхность наблюдается также в случае ZnO в виде тонких поликристаллических слоев. Представлено исследование поликристаллических слоев ZnO с покрытием из Al_2O_3 с помощью ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На основе результатов фотоэлектронной спектроскопии предложены два основных фактора изменения электропроводности, заключающиеся в образовании двумерного электронного газа на интерфейсе ZnO/ Al_2O_3 и легировании приповерхностной области ZnO атомами алюминия.

Ключевые слова: наностержни, оксид цинка, оксид алюминия, атомно-слоевое осаждение, прозрачные электроды, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FIT.2022.11.53320.408

1. Введение

Оксид цинка ZnO является прямозонным полупроводником *n*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 3.3$ eV. ZnO характеризуется ионно-ковалентными связями, при нормальных условиях кристаллизуется в структуре вюрцита. Это обуславливает пьезоэлектрические свойства ZnO. Электронный тип проводимости ZnO при отсутствии примесных атомов связывают с собственными точечными дефектами, преимущественно с вакансиями кислорода и междоузельными атомами Zn [1]. Нелегированные слои ZnO используются как прозрачный электронно-транспортный слой в фотовольтаических структурах [2–4]. Легирование ZnO атомами Al или Ga обеспечивает использование слоев ZnO в качестве прозрачных проводящих электродов [5–8]. ZnO привлекателен для создания излучателей и детекторов в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, таких как светодиоды, лазеры и фотодиоды [9–11]. Однако сложность формирования в ZnO *p–n*-перехода с заданными свойствами на сегодняшний день препятствует созданию качественных диодных структур.

Наибольший интерес исследователей вызывает ZnO в виде различных наноматериалов размерности 0D, 1D, 2D и 3D. При этом 1D-нанобъекты ZnO наиболее широко применяются в исследованиях.

Благодаря быстрорастущим полярным граням (0001), (000 $\bar{1}$), ZnO легко формируется в виде наностержней при газофазном и гидротермальном методах синтеза. Монокристаллические наностержни ZnO исследуются для применения в оптоэлектронике и нанофотонике [12,13], фотокатализе [14], пьезоэлектрических наногенераторах [14] и фотокатализаторах [15]. Благодаря высокой подвижности электронов, хорошей химической и термической стабильности наностержни ZnO приобрели особое значение как газосенсорный материал [16–19]

В фотовольтаических структурах массивы из наностержней ZnO привлекательны для создания упорядоченного объемного гетероперехода со светопоглощающим полупроводником. Объемный гетеропереход должен обеспечивать увеличение тока фотовольтаической структуры за счет увеличения удельной площади гетероперехода и увеличения эффективной толщины поглощающего материала [13]. Мезоскопические наноструктурированные фотоелектроды позволяют фотовольтаическим элементам работать в условиях низкого и рассеянного солнечного облучения более эффективно, чем фотовольтаические элементы с планарной структурой [20]. При этом, в отличие от слоев из наночастиц, наностержни обеспечивают транспорт носителей заряда к электроду без рассеяния на границах зерен.

Тем не менее, на сегодняшний день использование ZnO в виде наностержней в фотовольтаических структурах, в частности, солнечных элементах на основе коллоидных квантовых точек, не приводит к увеличению КПД по сравнению с планарными структурами. Это связано с увеличением рекомбинации носителей заряда на поверхностных дефектах наностержней ZnO из-за большой площади межфазной границы ZnO/коллоидные квантовые точки. Это снижает напряжение холостого хода структуры [21].

Одним из подходов пассивации поверхностных дефектов наностержней ZnO является нанесение на ZnO тонких прослоек других материалов [21,22]. Часто для пассивации поверхностных дефектов ZnO наносят тонкие туннельно-прозрачные диэлектрические слои оксида алюминия Al_2O_3 [23–25], которые широко применяются для пассивации поверхности кремния [26–28]. Методом конформного и прецизионного покрытия объектов оксидом алюминия является атомно-слоевое осаждение (ALD) [29]. Одновременно с этим, в научной литературе представлен подход формирования ZnO, легированного алюминием ZnO:Al, с помощью атомно-слоевого осаждения, где в циклы осаждения ZnO включены циклы осаждения Al_2O_3 [8,30,31].

В настоящей работе изучалось влияние нанесения на наностержни и пленки ZnO тонкого диэлектрического слоя Al_2O_3 .

2. Материалы и методы исследования

Формирование покрытия из наностержней ZnO состояло из нанесения тонкого затравочного слоя и роста наностержней из затравочных центров. Синтез наностержней осуществлялся низкотемпературным гидротермальным методом с подавлением зародышеобразования в объеме раствора при температуре $85^\circ C$. В качестве прекурсоров использовались нитрат цинка $Zn(NO_3)_2$ и гексаметиленetetрамин $(CH_2)_6N_4$ с эквимолярной концентрацией 25 мМ, а для подавления зародышеобразования в раствор добавлялся гидроксид аммония NH_4OH и полиэтиленимин $[-CH_2CH_2NR-]_n$. Получение затравочного слоя для последующего роста наностержней производилось ультразвуковым спрей-пиролизом водного раствора ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ с концентрацией 0.05 М. Особенности данной двухэтапной методики синтеза покрытий из наностержней ZnO представлены в работе [32]. После синтеза образцы отжигались при температуре $500^\circ C$ в течение 5 min для удаления органических соединений с поверхности наностержней.

На поверхность наностержней методом термического атомно-слоевого осаждения наносились тонкие диэлектрические слои Al_2O_3 толщиной около 5–7 nm (50 циклов). Атомно-слоевое осаждение производилось при температуре $220^\circ C$ на установке TFS-200 (Veeco) с использованием триметилалюминия $Al_2(CH_3)_6$ и деионизованной воды в качестве прекурсоров.

Для измерения тока через образцы покрытия из наностержней ZnO формировались на керамической подложке с золотыми встречно-штыревыми электродами (ширина и расстояние между электродами $25 \mu m$). Регистрация тока осуществлялась с помощью пикоамперметра Keithley 6485 при приложенном напряжении 5 V. Измерения производились в воздушной атмосфере; перед измерениями образцы прогревались при температуре $\sim 300^\circ C$ для десорбции молекул воды с поверхности наностержней. Образцы исследовались также с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС — X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).

Чтобы исследовать перераспределение электронной плотности при атомно-слоевом осаждении Al_2O_3 на ZnO, методом спрей-пиролиза была изготовлена серия образцов с тонким поликристаллическим слоем ZnO, на который Al_2O_3 наносился при вариации циклов от 0 до 50. Поликристаллический слой ZnO без покрытия Al_2O_3 и тонкий слой Al_2O_3 , нанесенный при 50 циклах на поверхность слоя ZnO, исследовались с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) с энергией возбуждающих фотонов $h\nu$ (He I) ≈ 21.2 eV. В качестве подложки для измерений использовалась Si-пластина с Pt-напылением. И РФЭС, и УФЭС образцов проводились в сверхвысоковакуумных условиях ($\sim 10^{-7}$ Pa) на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.), РФЭС производилась при энергии возбуждающих фотонов $AlK_\alpha = 1486$ eV. РФЭС-спектры обрабатывались с использованием программного обеспечения CasaXPS Version 2.3.24. Известно, что на поверхности металлооксидов из воздуха активно адсорбируются кислород- и углеродсодержащие примеси [33], поэтому перед измерениями образцы очищались Ar^+ при 500 V для удаления поверхностных адсорбатов.

Также был изготовлен контрольный образец толщиной ~ 70 nm с 50 циклами нанесения Al_2O_3 для измерения электрических свойств (удельного сопротивления, подвижности и концентрации носителей заряда) с помощью системы измерения эффекта Холла (HMS-3000, Escoria) при комнатной температуре. Морфология контрольного образца исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондовой нанолaborатории Интегра Терма (NT-MDT).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология образцов и электрические параметры

Морфология покрытия из наностержней ZnO с осажденным слоем Al_2O_3 , сформированного на керамической подложке со встречно-штыревыми электродами, представлена на рис. 1. На рис. 1, а можно заметить зернистость поверхности образца, что обусловлено кристаллитами керамической подложки. Таким образом,

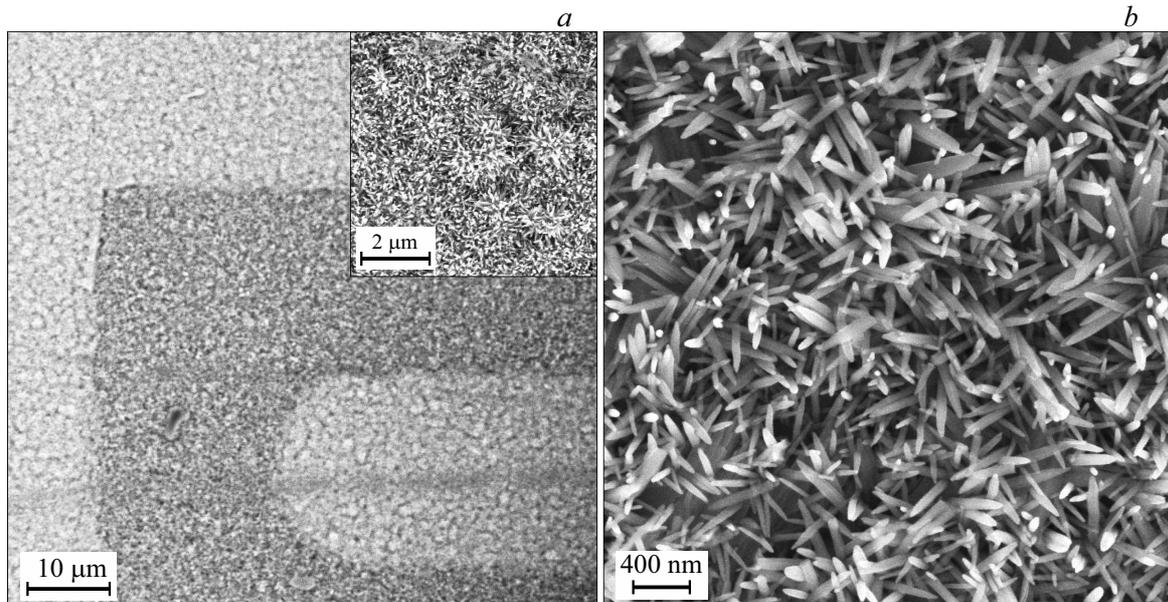


Рис. 1. РЭМ-изображение наностержней ZnO, покрытых тонким диэлектрическим слоем Al_2O_3 , на керамической подложке со встречно-штыревыми электродами.

рост наностержней на кристаллитах подложки происходит в разные стороны (рис. 1, *a*, вставка), что приводит к дополнительной концентрации областей пересечений наностержней ZnO (рис. 1, *b*).

Как видно из рис. 1, *b*, наностержни могут значительно отличаться друг от друга по ширине. Увеличенный разброс по ширине наностержней связан с шероховатостью подложки и диффузионно-лимитированным режимом роста наностержней [32]. Уменьшение расстояния между наностержнями приводит к уменьшению их диаметра, а расположенные на выступах кристаллитов подложки наностержни будут обладать большим диаметром. Игловидная форма наностержней характерна для синтеза в условиях подавления латерального роста за счет адсорбции блокирующих молекул на боковых гранях [34]. В данном случае молекулами, которые адсорбировались на боковых гранях, был полиэтиленмин.

Сопротивление покрытия из наностержней ZnO на керамической подложке со встречно-штыревыми электродами до атомно-слоевого осаждения составило $\sim 5 \text{ M}\Omega$ (после сушки образца для удаления адсорбированных молекул воды). Сопротивление после атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 (толщиной около 5–7 nm, 50 циклов ALD-процесса) на покрытие из наностержней ZnO составило $\sim 50 \Omega$. Процесс термической сушки образца не оказывал существенное влияние на сопротивление. Таким образом, атомно-слоевое осаждение тонкого диэлектрического слоя Al_2O_3 на поверхность наностержней ZnO привело к увеличению электрической проводимости покрытия из наностержней ZnO на керамической подложке со встречно-штыревыми электродами приблизительно в 10^5 раз.

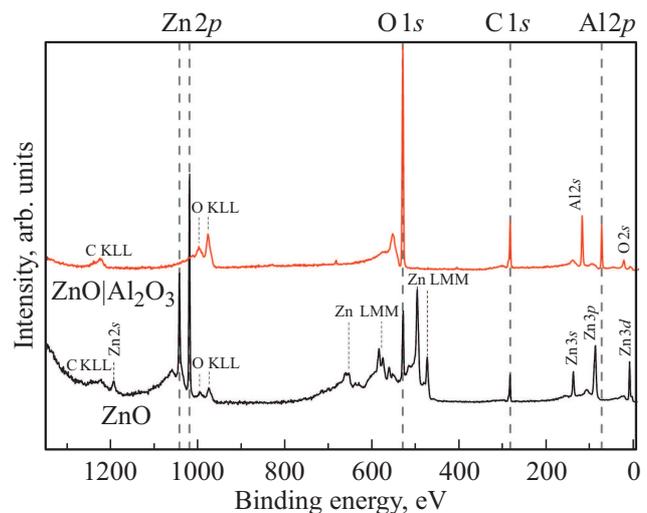


Рис. 2. Обзорные РФЭС-спектры покрытия из наностержней ZnO до нанесения слоя Al_2O_3 и после атомно-слоевого осаждения тонкого слоя Al_2O_3 (50 циклов ALD-процесса). В качестве подложки для покрытия из наностержней ZnO использовалась кремниевая пластина. Стехиометрическое обозначение Al_2O_3 принято условно. (KLL и LLM — обозначения оже-электронов.)

Результаты РФЭС наностержней ZnO до и после нанесения тонкого слоя Al_2O_3 (50 циклов ALD-процесса) представлены на рис. 2.

На РФЭС-спектрах для удобства сравнения характерные интенсивные пики $\text{Zn}2p$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{Al}2p$ вынесены за пределы спектров, а их положение выделено штриховой линией. Идентификация остальных пиков

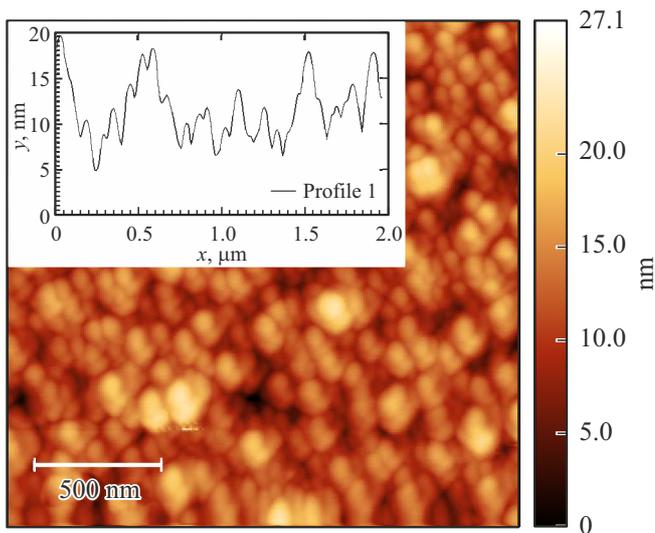


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности тонкого слоя ZnO с покрытием из Al₂O₃ (50 циклов ALD).

соответствует работе [35]. Из данных РФЭС видно, что после осаждения Al₂O₃ (при 50 циклах ALD-процесса) остовных уровней цинка не наблюдается: вместо них появляются остовные уровни алюминия. Увеличение интенсивности пика O1s обусловлено большим содержанием кислорода в соединении Al₂O₃, чем в соединении ZnO. Таким образом, атомно-слоевое осаждение обеспечивает конформное покрытие наностержней ZnO тонким слоем Al₂O₃, что приводит к значительному увеличению их электропроводности.

Морфология контрольного образца ZnO|Al₂O₃ с толщиной ~ 70 nm для измерения электрических характеристик представлена на рис. 3.

Как видно из АСМ-изображения, слой ZnO с покрытием из Al₂O₃ состоит из нанокристаллитов, а рельеф поверхности слоя в основном составляет 10–15 nm. Сопротивление слоя ZnO, измеренное с помощью золотых прижимных контактов до нанесения покрытия из Al₂O₃, составило ~ 1 GΩ; сопротивление после нанесения Al₂O₃ составило ~ 150 kΩ. Таким образом, при использовании слоя ZnO резкое изменение электропроводности также наблюдалось и составило ~ 6.7 · 10³. Очевидно, что площадь поверхности поликристаллического слоя значительно ниже площади поверхности покрытия из наностержней той же массы, что объясняет меньшее изменение электропроводности образца. Удельное сопротивление данного слоя составило 4.2 · 10⁻¹ Ω · cm (концентрация носителей заряда — 2.32 · 10¹⁸ cm⁻³, подвижность носителей заряда — 2.26 cm²/V · s). Измерение электрических параметров слоя до нанесения слоя Al₂O₃ на ZnO не удалось из-за слишком большого сопротивления. Такие результаты удельного сопротивления и подвижности сопоставимы с результатами получения пленок ZnO, легированных Al методом спрей-пиролиза [36]. Но в нашем исследовании основной вклад

в электропроводность вносит приповерхностная область пленки.

Безусловно, удельное сопротивление данного слоя значительно превышает удельное сопротивление прозрачных проводящих оксидов, таких как оксид индия-олова, оксид олова, легированный фтором, или прозрачные электроды на основе легированного ZnO, которые в основном получают методом магнетронного распыления. Однако очевидно, что в случае наностержней ZnO|Al₂O₃ удельное сопротивление ZnO значительно снижается.

3.2. Ультрафиолетовая и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия покрытий ZnO|Al₂O₃

Для объяснения эффекта увеличения электропроводности ZnO при атомно-слоевом осаждении на его поверхность Al₂O₃ слоя ZnO до и после их покрытия Al₂O₃ исследовались с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и РФЭС.

Спектры УФЭС слоя ZnO и тонкого слоя Al₂O₃ (50 циклов ALD) на поверхности ZnO представлены на рис. 4, где границы УФЭС-спектров увеличены для определения значения отсечки по высокой энергии связи (E_{cutoff}) и по начальной энергии связи (E_{onset}).

Ширина и расположение УФЭС-спектров как для ZnO, так и Al₂O₃ хорошо согласуются с литературными данными [37,38]. На УФЭС-спектре ZnO также наблюдается характерная структура валентной зоны [37]. Работа выхода (уровень Ферми относительно вакуума) материалов, определенная путем вычитания отсечки по высокой энергии (левый край спектра, E_{cutoff}) из энергии облучения (21.21 eV), составила $A_{ZnO} = 3.8$ eV и $A_{Al_2O_3} = 3.2$ eV. Для определения значения максимума валентной зоны (VBM) относительно вакуума к работе выхода прибавили значение начальной энергии связи (E_{onset} , на правом краю спектра), т.е. использовали формулу

$$-VBM = hv - (E_{cutoff} - E_{onset}).$$

Положения максимумов валентных зон относительно вакуума составили $VBM_{ZnO} = -7.1$ и $VBM_{Al_2O_3} = -8.9$ eV.

Для построения энергетической диаграммы ZnO|Al₂O₃ положение дна зоны проводимости материалов выбрано условно. Так, ширина запрещенной зоны ZnO $E_g = 3.35$ eV была выбрана с тем, чтобы дно зоны проводимости слегка превышало положение уровня Ферми. Для Al₂O₃ ширина запрещенной зоны была выбрана равной 7 eV, что находится в диапазоне типичных значений ширины запрещенной зоны (от 6 до 8 eV). Смещение дна зоны проводимости Al₂O₃ или ZnO в рамках типичных значений не меняет характерных особенностей зонной диаграммы, которая представлена на рис. 5.

Как видно из зонной диаграммы, на интерфейсе ZnO|Al₂O₃ способна формироваться потенциальная яма

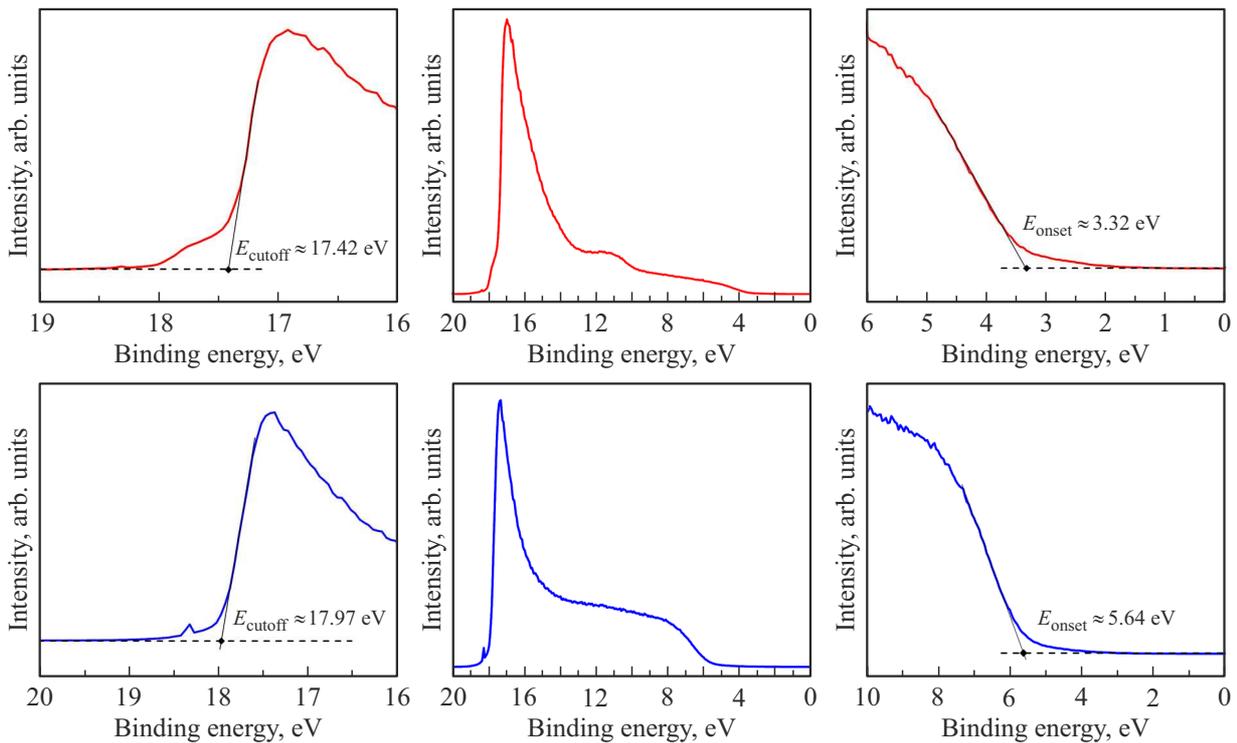


Рис. 4. УФЭС-спектры поликристаллической пленки ZnO (вверху, красная линия) и пленки Al₂O₃ (50 циклов ALD) на поверхности слоя ZnO.

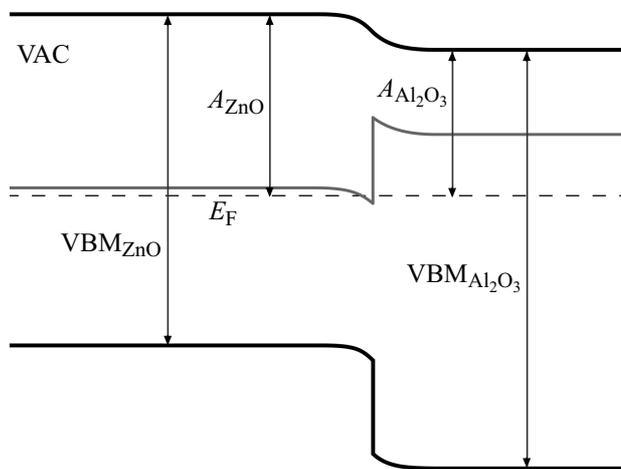


Рис. 5. Зонная диаграмма структуры ZnO|Al₂O₃. Изгиб зон Al₂O₃, обусловленный адсорбированными из атмосферы ионами кислорода, при малой толщине слоя в построении диаграммы не учитывался.

для электронов, что может обеспечивать наблюдаемое увеличение электропроводности.

Результаты РФЭС слоя ZnO с атомно-слоевым осаждением Al₂O₃ при 2, 10 и 50 процессных циклах, а именно остовные уровни Zn2*p*, Al2*p*, O1*s*, а также доли атомов в приповерхностном слое, представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, *d*, в составе приповерхностного слоя ZnO до осаждения на поверхность Al₂O₃ доля атомов Zn относится к доле атомов кислорода в кристаллической решетке как 1.2:1. Высокая концентрация вакансий кислорода в решетке ZnO также характерна и обуславливает *n*-тип электропроводности. Нанесение на поверхность ZnO атомов Al приводит к увеличению отношения атомов кислорода к атомам металла. При 50 циклах ALD пики остовных уровней Zn2*p* практически не наблюдаются, а соотношение атомов алюминия к кислороду близко к стехиометрическому (2:3) и составляет 2:2.85. Положение максимума пика O1*s* (рис. 6, *b*) в процессе нанесения слоя Al₂O₃ смещается от 530.11 eV для ZnO до 532.45 eV для Al₂O₃. Интерес вызывает смещение положения остовных уровней Zn2*p* и Al2*p*. Так, пик Zn2*p*_{3/2} до нанесения Al₂O₃ на поверхность расположен на энергии связи 1021.21 eV и затем смещается до 1021.60 при двух циклах ALD-процесса и до 1021.81 eV при десяти циклах ALD-процесса (рис. 6, *c*). Положение остовного уровня Al2*p* смещается с 74.55 eV при 2 циклах ALD-процесса к значениям Al2*p* для алюминия в более окисленной форме, 74.81 eV при 10 циклах и, наконец, 75.74 eV при 50 циклах ALD-процесса (рис. 6, *a*).

Сдвиг остовных уровней цинка Zn2*p* и алюминия Al2*p* вблизи интерфейса (при 2 и 10 циклах ALD-процесса) относительно исходного слоя ZnO и слоя при 50 циклах ALD-процесса указывает на их электронное

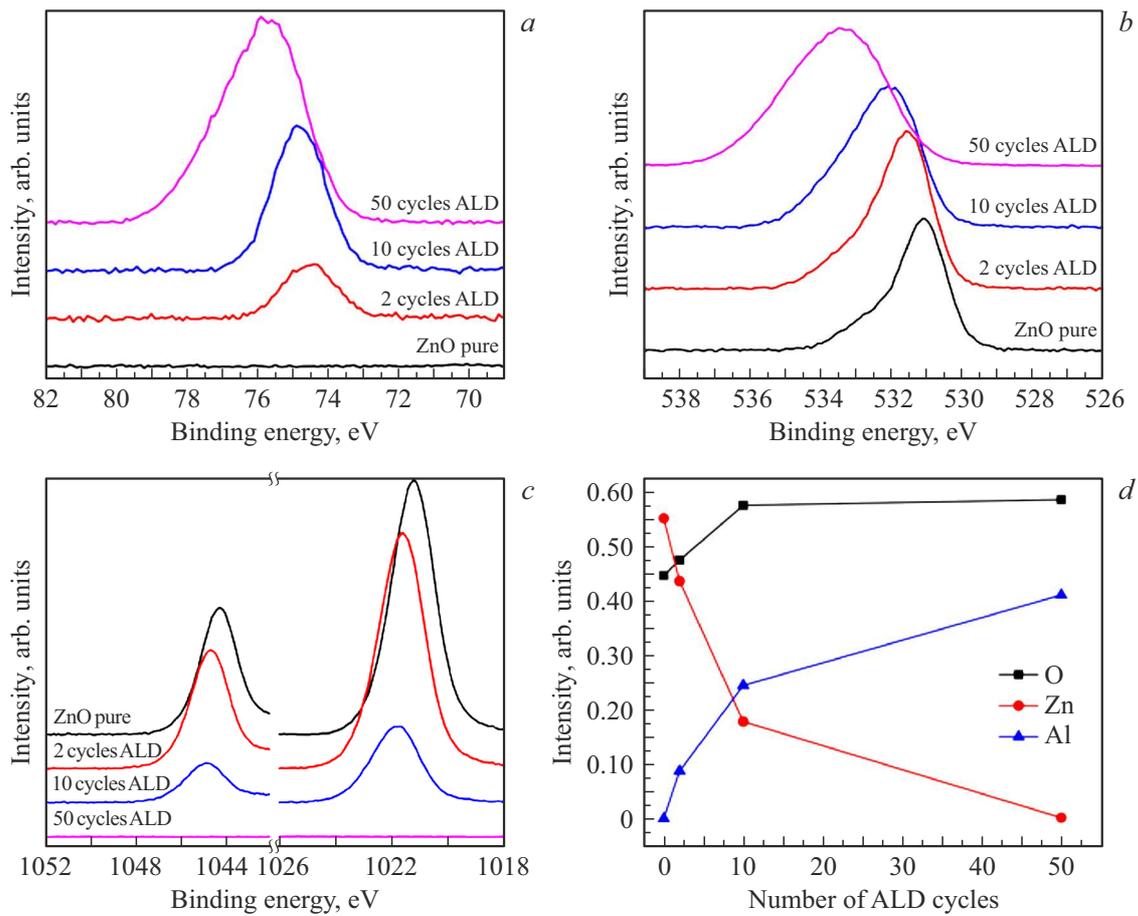


Рис. 6. Результаты РФЭС слоя ZnO и слоя ZnO с атомно-слоевым осаждением Al₂O₃ при 2, 10 и 50 циклах нанесения: а) остовный уровень Al2p, б) остовный уровень O1s, с) остовный уровень Zn2p и д) доля атомов в приповерхностном слое.

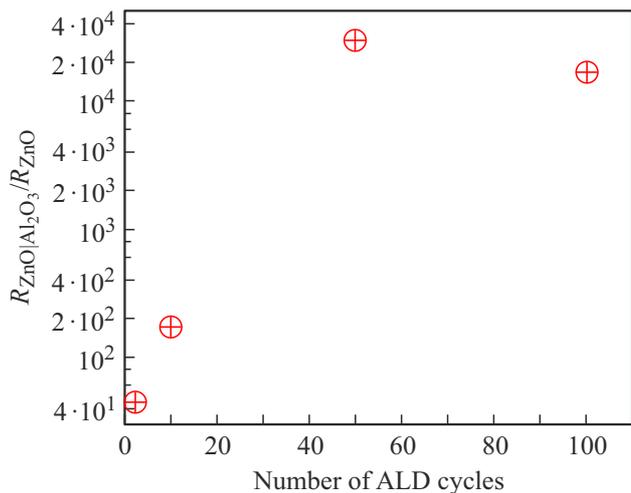


Рис. 7. Изменение сопротивления слоя ZnO при вариации количества циклов ALD-процесса.

взаимодействие и встраивание атомов Al в решетку ZnO. Поскольку Al является типичной легирующей примесью для ZnO, приповерхностное легирование ZnO атомами

Al также может объяснять увеличение электропроводности.

Изменение сопротивления (рис. 7), измеренного с помощью прижимных золотых контактов, указывает на то, что электропроводность слоя ZnO увеличивается нелинейно с увеличением циклов ALD-процесса.

Как видно из рис. 7, два цикла ALD-процесса приводят к увеличению электропроводности слоя ZnO в ~ 44 раза, а при десяти циклах сопротивление уменьшается в ~ 172 раза. Такое изменение электропроводности практически пропорционально изменению количества циклов ALD-процесса. Однако увеличение количества циклов до 50 привело к изменению сопротивления слоя ZnO в $\sim 3 \cdot 10^4$. Дальнейшее уменьшение электропроводности при увеличении циклов ALD-процессов может быть связано с увеличением потенциального барьера между электродом и слоем ZnO из-за увеличения толщины диэлектрического слоя Al₂O₃.

3.3. Обсуждение результатов

Результаты исследования ZnO и Al₂O₃ на поверхности ZnO методом УФЭС показали, что положение уровня

Ферми в материалах может обеспечить формирование потенциальной ямы для электронов и, соответственно, образование двумерного электронного газа на интерфейсе, объясняющее увеличение электропроводности наностержней ZnO в $\sim 10^5$ при нанесении $\sim 5\text{--}6$ nm Al_2O_3 на их поверхности.

Тем не менее, результаты измерения сопротивления поликристаллической пленки ZnO с разным количеством циклов ALD Al_2O_3 продемонстрировали, что увеличение электропроводности наблюдается даже в случае малого количества циклов ALD-процесса (2 и 10 циклов, $\sim 0.2\text{--}0.26$ и $\sim 1\text{--}1.3$ nm, соответственно). При этом пик $\text{Al}2p$ на РФЭС-спектре при 2 циклах смещен от пика $\text{Al}2p$ при 50 циклах ALD-процесса, когда соотношение Al и O становится близким к стехиометрическому составу соединения Al_2O_3 . Также, благодаря большой концентрации вакансий кислорода в приповерхностном слое ZnO (рис. 6, d), при осаждении Al_2O_3 может захватываться кислород. Поэтому интерпретировать слой Al_2O_3 при 2 циклах как слой Al_2O_3 , который приводит к формированию на интерфейсе ZnO/ Al_2O_3 потенциальной ямы и двумерного электронного газа, некорректно. Кроме того, поскольку измерения проводились в воздушной атмосфере, приповерхностная область ZnO является обедненной из-за адсорбции ионов кислорода, и после нанесения оксида алюминия с толщиной 0.2 nm интерфейс ZnO/ Al_2O_3 , скорее всего, был бы обеднен из-за адсорбированных ионов кислорода O^- .

Поскольку Al является легирующей примесью для ZnO, то есть замена Zn^{2+} на Al^{3+} в кристаллической решетке приводит к тому, что атом Al действует как донор одного электрона, именно легирование приповерхностной области ZnO в процессе ALD-осаждения Al_2O_3 можно рассматривать как основной механизм увеличения электропроводности. Это также согласуется с экспериментальными данными получения ZnO с помощью ALD при чередовании цикла осаждения Al_2O_3 с несколькими циклами осаждения ZnO для достижения заданной концентрации легирующей примеси [8,31,39]. Результаты РФЭС также демонстрируют смещение пика $\text{Zn}2p$ при осаждении Al_2O_3 от положения пика непокрытого ZnO, смещение $\text{Al}2p$ вблизи интерфейса (при двух циклах) от положения пика $\text{Al}2p$ в пленке Al_2O_3 (при 50 циклах) и смещение остоного уровня кислорода при изменении циклов осаждения Al_2O_3 . Эти смещения указывают на электронное взаимодействие атомов на интерфейсе и подтверждают возможное встраивание атомов Al в кристаллическую решетку ZnO, обеспечивающее легирование оксида цинка. Если плотность доноров Al превышает критическую моттовскую концентрацию (около 10^{19} для ZnO), то все доноры Al ионизируются даже при нулевой температуре, т. е. происходит переход полупроводник–металл [39]. В нашем случае при 2 циклах осаждения Al_2O_3 атомная доля Al, измеренная с помощью РФЭС в приповерхностном слое образца (на глубине РФЭС-анализа < 10 nm), составляет $\sim 8.7\%$. Если принять, что все атомы Al замещают

атомы Zn в кристаллической решетке, доля атомов Al, заменивших атомы Zn, согласно формуле

$$\text{AlF}_{\text{XPS}} = \frac{\text{Al}_{\text{at}\%}}{\text{Al}_{\text{at}\%} + \text{Zn}_{\text{at}\%}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

будет составлять 16.7%. Концентрация Zn (n_{Zn}) в гексагональной решетке вюрцита ZnO составляет $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [39]. Таким образом, концентрация доноров Al, полученная из РФЭС, определенная по формуле

$$n_{\text{D}}^{\text{XPS}} = \frac{\text{AlF}_{\text{XPS}}\%}{100\%} n_{\text{Zn}}, \quad (2)$$

составляет $n_{\text{D}}^{\text{XPS}} \approx 6.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Значение концентрации доноров по данным РФЭС сильно превышает концентрацию, необходимую для перехода Мотта. Доля атомов Al при двух циклах ALD процесса в анализируемом приповерхностном слое 6.7% также превышает предел растворимости 2–3% Al в пленках ZnO, когда Al может занимать место Zn в кристаллической решетке и выполнять функцию донора электронов [40]. И хотя в случае поверхностного осаждения Al_2O_3 на ZnO понятие предела растворимости условно, дальнейшее смещение пика $\text{Al}2p$ при увеличении числа циклов осаждения в более окисленную форму (к пику в Al_2O_3) указывает на то, что, скорее всего, предельное легирование приповерхностной области и моттовский переход происходят уже при первых циклах осаждения Al_2O_3 .

Если предельное легирование приповерхностной области происходит при первых циклах осаждения, увеличение электропроводности в ~ 4 раза при увеличении количества циклов в 5 раз и дальнейшее увеличение электропроводности еще в ~ 170 раз при дальнейшем увеличении количества циклов в 5 раз (с 10 до 50) трудно объяснить.

Из литературных данных хорошо известно, что оксидные полупроводники содержат на своей поверхности целый ряд адсорбционных центров различной кислотности [41–43]. Поэтому мы предполагаем, что из-за адсорбционных центров с различной энергетикой на поверхности поликристаллического слоя ZnO рост Al_2O_3 при небольшом количестве циклов происходит неидеально конформно. То есть рост пленки Al_2O_3 будет начинаться с образованием кластеров в наиболее энергетически выгодных центрах. Увеличение циклов с 2 до 10 приводит к увеличению областей поверхности ZnO, на которых произошло осаждение Al_2O_3 , и, соответственно, переход полупроводник–металл. Однако области вырожденного ZnO все еще ограничены нелегированными или легированными до значений меньше концентрации моттовского перехода областями. При определенном количестве циклов происходит смыкание проводящих областей, то есть образование перколяционного кластера и резкое увеличение электропроводности. Проверка данного предположения требует дальнейших исследований.

Следует отметить, что пассивация поверхностных дефектов, таких как вакансии кислорода и их комплексов,

на поверхности ZnO при атомно-слоевом осаждении Al₂O₃ также вероятно. Тем не менее, мы считаем, что в работах, где Al₂O₃ осаждался на ZnO для улучшения характеристик многослойных структур, изменение характеристик структур может быть связано также с легированием поверхности ZnO и перераспределением области пространственного заряда между слоями.

Также важно отметить, что в изменение электропроводности наностержней или тонких слоев ZnO в воздушной атмосфере при легировании поверхности может вносить вклад экранирование зарядов адсорбированных ионов кислорода. Легированный приповерхностный слой заменяет приповерхностный слой, обедненный носителями заряда.

4. Заключение

В работе был обнаружен эффект резкого увеличения электропроводности системы наностержней ZnO при атомно-слоевом осаждении на их поверхность Al₂O₃. Методом РФЭС показано, что при 50 циклах атомно-слоевого осаждения Al₂O₃ конформно покрывает поверхность наностержней.

Исследование тонких пленок ZnO после атомно-слоевого осаждения Al₂O₃ на поверхность ZnO при вариации количества циклов методами фотоэлектронной спектроскопии показало, что увеличение электропроводности ZnO связано с электронным взаимодействием атомов при осаждении Al₂O₃ и, соответственно, легированием приповерхностного слоя ZnO. Мы также предполагаем, что переход полупроводник–металл происходит при первых циклах атомно-слоевого осаждения Al₂O₃, но значительное изменение электропроводности слоя ZnO происходит при формировании перколяционного кластера из проводящих приповерхностных областей.

Отметим, что во многих научных работах изменение характеристик структур при нанесении Al₂O₃ на поверхность ZnO связывается только с пассивацией поверхностных дефектов, однако вклад в изменения может вносить поверхностное легирование ZnO атомами Al.

Синтез наноструктурированного ZnO с разнообразной морфологией и возможность поверхностного легирования ZnO путем конформного атомно-слоевого осаждения Al₂O₃ открывает дополнительные возможности для получения наноструктурированных прозрачных электродов ZnO:Al.

Финансирование работы

А.С. Комолов и Э.Ф. Лазнева благодарны поддержке гранта Российского научного фонда № 19-13-00021, <https://rscf.ru/project/19-13-00021/>, в рамках которого была выполнена ФЭС-характеризация образцов. В работе было использовано оборудование ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка СПбГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H.A. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **98**, 4, 041301 (2005).
- [2] P.R. Brown, R.R. Lunt, N. Zhao, T.P. Osedach, D.D. Wanger, L.-Y. Chang, M.G. Bawendi, V. Bulovic. *Nano Lett.* **11**, 7, 2955 (2011).
- [3] A. Takahashi, H. Wang, T. Fukuda, N. Kamata, T. Kubo, H. Segawa. *Energies* **13**, 19, 5037 (2020).
- [4] D.S. Ahmed, B.K. Mohammed, M.K.A. Mohammed. *J. Mater Sci* **56**, 27, 15205 (2021).
- [5] L.-M. Wang, C.-Y. Wang, C.-R. Jheng, S.-J. Wu, C.-K. Sai, Y.-J. Lee, C.-Y. Chiang, B.-Y. Shew. *Appl. Phys. A* **122**, 8, 731 (2016).
- [6] L.M. Wong, S.Y. Chiam, W.K. Chim, J.S. Pan, S.J. Wang. *Thin Solid Films* **545**, 285 (2013).
- [7] D.C. Look, K.D. Leedy, L. Vines, B.G. Svensson, A. Zubiaga, F. Tuomisto, D.R. Douth, L.J. Brillson. *Phys. Rev. B* **84**, 11, 115202 (2011).
- [8] Y. Wu, P.M. Hermkens, B.W.H. van de Loo, H.C.M. Knoop, S.E. Potts, M.A. Verheijen, F. Roozeboom, W.M.M. Kessels. *J. Appl. Phys.* **114**, 2, 024308 (2013).
- [9] Y.-J. Lu, H.-F. Li, C.-X. Shan, B.-H. Li, D.-Z. Shen, L.-G. Zhang, S.-F. Yu. *Opt. Express* **22**, 14, 7524 (2014).
- [10] A. Rasool, M.C.S. Kumar, M.H. Mamat, C. Gopalakrishnan, R. Amiruddin. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31**, 9, 7100 (2020).
- [11] M. Ding, D. Zhao, B. Yao, S.E.Z. Guo, L. Zhang, D. Shen. *Opt. Express* **20**, 13, 13657 (2012).
- [12] M. Willander, M.Q. Israr, J.R. Sadaf, O. Nur. *Nanophotonics* **1**, 1, 99 (2012).
- [13] V. Consonni, J. Briscoe, E. Kärber, X. Li, T. Cossuet. *Nanotechnol.* **30**, 36, 362001 (2019).
- [14] J. Al-Sabahi, T. Bora, M. Al-Abri, J. Dutta. *Materials* **9**, 4, 238 (2016).
- [15] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, Z.L. Wang. *Nature Nanotechnol.* **5**, 5, 366 (2010).
- [16] Л.К. Крастева, Д.Ц. Димитров, К.И. Папазова, Н.К. Николаев, Т.В. Пешкова, В.А. Мошников, И.Е. Грачева, С.С. Карпова, Н.В. Канева. *ФТП* **47**, 4, 564 (2013).
- [17] A. Bobkov, A. Varezchnikov, I. Plugin, F.S. Fedorov, V. Trouillet, U. Geckle, M. Sommer, V. Goffman, V. Moshnikov, V. Sysoev. *Sensors* **19**, 19, 4265 (2019).
- [18] А.А. Рябко, А.А. Бобков, С.С. Налимова, А.И. Максимов, В.С. Левицкий, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ЖТФ* **92**, 5, 758 (2022).
- [19] А.А. Рябко, С.С. Налимова, Д.С. Мазинг, О.А. Корепанов, А.М. Гукетлов, О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, З.В. Шомахов, А.Н. Алешин. *ЖТФ* **92**, 6, 845 (2022).
- [20] А.Б. Никольская, С.С. Козлов, М.Ф. Вильданова, О.И. Шевалеевский. *ФТП* **53**, 4, 550 (2019).
- [21] S. Zang, Y. Wang, W. Su, H. Zhu, G. Li, X. Zhang, Y. Liu. *Phys. Status Solidi RRL* **10**, 10, 745 (2016).

- [22] S. Ozu, Y. Zhang, H. Yasuda, Y. Kitabatake, T. Toyoda, M. Hirata, K. Yoshino, K. Katayama, S. Hayase, R. Wang, Q. Shen. *Frontiers. Energy Res.* **7**, 11 (2019).
- [23] B. Wei, Z. Tang, S. Wang, C. Qing, C. Li, X. Ding, Y. Gao, X. Portier, F. Gourbilleau, D. Stiévenard, T. Xu. *Nanotechnol.* **29**, 39, 395204 (2018).
- [24] S. Zang, Y. Wang, M. Li, W. Su, M. An, X. Zhang, Y. Liu. *Chin. Phys. B* **2**, 1, 018503 (2018).
- [25] K.R. Nandanapalli, D. Mudusu. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 8, 4083 (2018).
- [26] K. Gawlinska-Neczek, M. Wlazlo, R. Socha, I. Stefaniuk, L. Major, P. Panek. *Materials* **14**, 4, 1038 (2021).
- [27] H.-Y. Chen, H.-L. Lu, L. Sun, Q.-H. Ren, H. Zhang, X.-M. Ji, W.-J. Liu, S.-J. Ding, X.-F. Yang, D.W. Zhang. *Sci. Rep.* **6**, 38486 (2016).
- [28] D. Garcia-Alonso, S. Smit, S. Bordihn, W.M.M. Kessels. *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 8, 082002 (2013).
- [29] B. Min, J.S. Lee, J.W. Hwang, K.H. Keem, M.I. Kang, K. Cho, M.Y. Sung, S. Kim, M.-S. Lee, S.O. Park, J.T. Moon. *J. Crystal Growth* **252**, 4, 565 (2003).
- [30] M. Steglich, A. Bingel, G. Jia, F. Falk. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **103**, 62 (2012).
- [31] K. Zhao, J. Xie, Y. Zhao, D. Han, Y. Wang, B. Liu, J. Dong. *Nanomater.* **12**, 2, 172 (2022).
- [32] А.А. Рябко, А.И. Максимов, В.Н. Вербицкий, В.С. Левицкий, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ФТП* **54**, 11, 1251 (2020).
- [33] A. Komolov, K. Schaumburg, P.J. Moller, V.V. Monakhov. *Appl. Surf. Sci.* **142**, 1-4, 591 (1999).
- [34] J. Joo, B.Y. Chow, M. Prakash, E.S. Boyden, J.M. Jacobson. *Nature Mater.* **10**, 8, 596 (2011).
- [35] S. Iaiche, A. Djelloul. *J. Spectroscopy* **2015**, 836859 (2015).
- [36] H.H.-Ch. Lai, T. Basheer, V.L. Kuznetsov, R.G. Egdell, R.M.J. Jacobs, M. Pepper, P.P. Edwards. *J. Appl. Phys.* **112**, 8, 083708 (2012).
- [37] S. Wu, M.-Y. Lin, S.-H. Chang, W.-C. Tu, C.-W. Chu, Y.-C. Chang. *J. Phys. Chem. C* **122**, 1, 236 (2018).
- [38] J. Yang, B.S. Eller, M. Kaur, R.J. Nemanich. *J. Vacuum Sci. Technol. A* **32**, 2, 021514 (2014).
- [39] A. Mošková, M. Moško, M. Precner, M. Mikolášek, A. Rosová, M. Mičušík, V. Štrbík, J. Šoltýs, F. Gucmann, E. Dobročka, K. Fröhlich. *J. Appl. Phys.* **130**, 3, 035106 (2021).
- [40] R.E. Vesto, R. Wilson, H. Choi, K. Kim. *AIP Advances* **10**, 9, 095211 (2020).
- [41] С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина. *ФТП* **47**, 3, 369 (2013).
- [42] С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева. *ФТП* **47**, 8, 1022 (2013).
- [43] И.А. Пронин, Н.Д. Якушова, И.А. Аверин, А.А. Карманов, А.С. Комолов, М.М. Сычев, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *Неорган. материалы* **57**, 11, 1207 (2021).

Редактор Е.В. Толстякова