Спектроскопия полного тока поли- и монокристаллического оксида цинка

У.Б. Шаропов[*1,2,3]

[1]Физико-технический институт НПО «Физика – Солнце», АН РУз, ул. Чингиз Айтматов, 2, 100084, Ташкент, Узбекистан
[2]Институт материаловедения, АН РУз, ул. Чингиз Айтматов, 2, 100084, Ташкент, Узбекистан
[3]НИИ Физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном Университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека, ул. Новый Алмазар, 20, Ташкент, Узбекистан

Получена 24.11.2021.

* Corresponding author: e-mail utkirstar@gmail.com, Phone: +988 90 115 9779

В настоящей работе рассмотрены экспериментальные результаты по исследованию кристаллической структуры поверхности кристаллов ZnO при облучении электронами с использованием методики спектроскопии полного тока. Объектами исследований были выбраны широкозонные поли- и монокристаллы оксида цинка. Детально обсуждены ширина запрещенной зоны E_g, энергия сродства к электрону χ, работа выхода поверхности (энергия первичного пика), незаполненные состояния ниже уровня вакуума и выше уровня Ферми, потолок валентной зоны, локальные состояния в спектрах полного тока. Показано, что поверхность наших образцов ограничена атомами цинка. Образцы имеют гексагональную элементарную ячейку тетраэдрической конфигурации, где атомы цинка окружены атомами кислорода. Также на поверхности кристаллов обнаружены вакансии кислорода.

Ключевые слова: спектроскопия полного тока, ZnO, поверхность, дефекты, вакансия кислорода.

In this work, we consider the experimental results of studies of the surface structure of ZnO crystals under electron irradiation using the total current spectroscopy technique. The objects of research were the wide-gap poly- and single crystals of zinc oxide. The band gap E_g, the electron affinity energy χ or the work function of the surface (energy of the primary peak), unoccupied states below the vacuum level (CBM-conduction band minimum) and above the Fermi level, the ceiling of the valence band (VBM-valence band maximum), local states in the total current spectra are discussed in detail. It is shown that the surface of our samples is limited by zinc atoms. The samples have a hexagonal unit cell of a tetrahedral configuration, where zinc atoms are surrounded by oxygen atoms in a tetrahedral configuration. Oxygen vacancies were also found on the surface of the crystals.

Keywords: total current spectroscopy, ZnO, surface, defects, oxygen vacancy.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.308

I. Введение

Развитие электронных, спинтронных и оптоэлектронных материалов нового поколения зависит от свойств материалов, которые в конечном итоге определяют их эффективность в технологических приложениях [1-4].

Эти материалы, включающие люминесценцию в ближнем инфракрасном диапазоне, могут использоваться в устройствах на светоизлучающих диодах (LED), органических светодиодах (OLED) [3-6], в биологической сфере [3, 4, 6-11], в преобразовании солнечной энергии [11-15]. В последние годы важность широкозонных

кристаллических оксидов, легированных редкоземельными ионами, возросла в связи с их актуальностью в создании оптических приборов, фотокатализе, оптоэлектронике, осветительных устройствах, а также в преобразовании (повышающем или понижающем) частоты фотонов. В 1970 г. солнечные элементы в паре с люминесцентными концентраторами были предложены для преобразования оптической частоты посредством фотолюминесценции [16].

Различные методы были предложены для преодоления потерь эффективности, улучшения преимуществ использования солнечного спектра, напоминающего многопереходные солнечные элементы, концентраторов квантовых точек, преобразования частоты фотонов [14, 15, 17].

ZnO является необычным полупроводником с прямой запрещенной зоной (~3.4 эВ), имеющим большую энергию связи экситона, равную 60 мэВ, и считается наиболее подходящим полупроводником для множества приложений [17-20]. Эти свойства очень интересны для улучшения многих оптоэлектронных устройств. Среди всех элементов шестой группы периодической таблицы в ZnO энергия ионизации кислорода является самой высокой, что указывает на сильную связь между Zn (3d) и O (2p) [21].

ZnO – это многоцелевой материал, который использует-ся во многих областях, таких как поглощение УФ-излучения, антибактериальные процедуры, солнцезащитные лосьоны [22], катализаторы [23], фотокатализ [24], биологические применения, благодаря их высокой биосовместимости, низкой токсичности и экономичности. ZnO также используется в качестве добавки в промышленных продуктах (краска, резина, косметика, покрытия). Наноструктуры ZnO интересны также для солнечных элементов [25, 26] и в жидкокристаллических дисплеях. Также оксид цинка как важная часть оксидов переходных металлов постепенно привлекает внимание в исследованиях электрохимии для супер конденсаторов и накопителей химической энергии [12].

В настоящей работе рассмотрены экспериментальные результаты исследований кристаллической структуры поверхности кристаллов ZnO при облучении электронами с использованием методики спектроскопии полного тока (ПТ). Объектами исследований были выбраны широкозонные поли- и монокристаллы оксида цинка.

II. Объект и методы исследования

Подробное описание методик спектрометрии полного тока [26-30] и вторично-ионной масс-спектрометрии приводится в [31, 32]. Спектры ПТ кристаллов оксида цинка получены при облучении электронами с энергией 0–100 эВ, ток ~10^{-8} А. В качестве образцов использовали пластинки монокристаллического и поликристаллического оксида цинка, произведенные в Германии компанией Surface Net GmbH (10×10×2 мм). Рабочий вакуум при проведении исследований составил 10^{-9} Торр, промежуток между регистрациями – 5 мин, время регистрации спектров 15 с.

III. Описание и анализ результатов

Исследования проводили на пленках и кристаллах ZnO при облучении медленными электронами. Исследовано последовательное образование дефектов на поверхности кристаллов ZnO. Алгоритм исследований был следующим.

1. Вначале были сняты спектры ПТ поверхности ZnO.

2. Кристаллы ZnO облучали электронами до определенной дозы и энергии.

3. Снова сняты спектры ПТ поверхности ZnO.

4. По спектрам ПТ проведен качественный и количественный анализ образованных дефектов.

Были проведены сравнительные исследования и получены спектры ПТ поли- и монокристаллов ZnO (рис. 1).

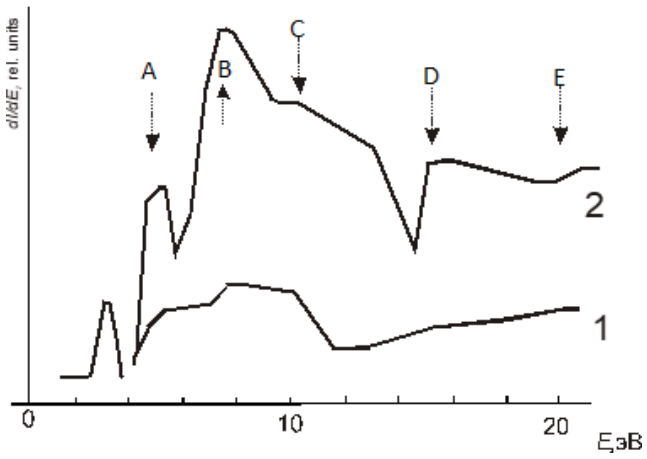


Рисунок 1. Спектры ПТ поли- (1) и монокристаллов (2) оксида цинка.

Из спектров ПТ можно видеть, что при энергиях электронов 3.5 эВ начинается возбуждение

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

межзонных переходов для обоих образцов, который указывает на переход электронов в зону проводимости. Также наблюдается слабое формирование нескольких пиков при энергиях возбуждения 10 эВ, 15 эВ, 20 эВ (относительно первичного пика), но для их идентификации нужны дальнейшее исследования. В поликристаллическом ZnO более слабо отражаются интенсивности пиков при 4 и 8 эВ (относительно первичного пика).

Первый пик в спектре ПТ называется первичным. Он появляется, если энергия первичного электронного пучка становится равной энергетическому положению максимума незаполненных электронных состояний, и появляется вероятность проникновения электронов в твердое тело [33]. Возникновение пика B с энергией 3.5 эВ (относительно первичного пика) показывает ширину запрещенной зоны (энергетическое расстояние между первичным и пиком B).

Анализ спектров ПТ показывает, что в поликристаллическом образце интенсивность пиков слабая за счет рассеяния электронов в поликристаллической решетке. Пик C при энергии 8 эВ в спектре ПТ монокристаллического ZnO показывает наличие атомов цинка на границе раздела с поверхностью, что указывает на полярную ориентацию (0001) ZnO [34, 35].

Широкий пик в спектре ПТ поликристаллического ZnO может быть связан с наличием вакансий кислорода на поверхности образца. В спектре ПТ монокристаллического образца наблюдается узкий пик в этой области, что свидетельствует о незначительном образовании вакансий кислорода.

Для более наглядного представления на рис. 2 приведено возбуждение межзонных переходов по спектрам ПТ кристаллов оксида цинка. Как видно, спектры ПТ более детально показывают ширину запрещенной зоны, энергию сродства к электрону или работу выхода поверхности (энергия первичного пика), незаполненные состояния ниже уровня вакуума и выше уровня Ферми, потолок валентной зоны, локальные состояния.

Максимум C при энергии 8 эВ в спектре ПТ монокристаллического ZnO показывает наличие атомов цинка на границе раздела с поверхностью, что указывает на полярную ориентацию образца (0001) ZnO [34]. Структура при энергии больше

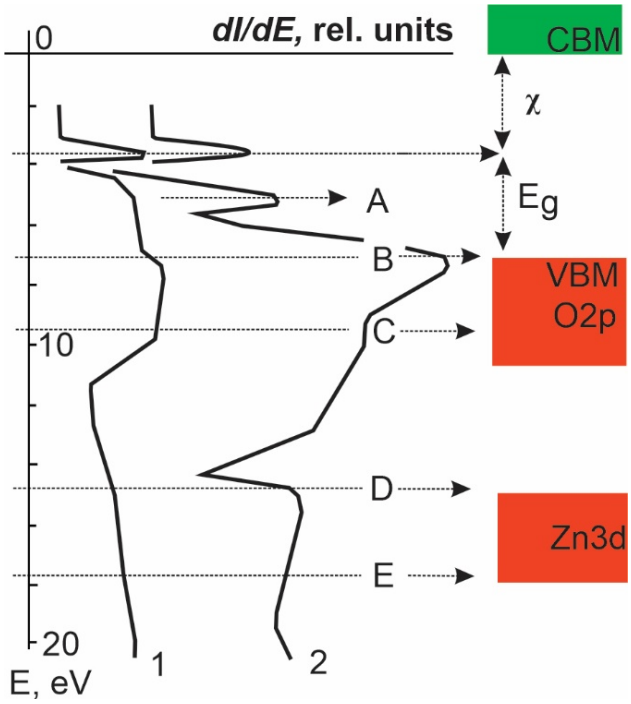


Рисунок 2. Возбуждение межзонных переходов, полученное по спектрам ПТ кристаллов оксида цинка.

14 эВ может быть связана с изменением интенсивности дифракционных пучков [33].

Также максимум B при энергии ~3,2 эВ (пик B в спектре ПТ) соответствует экситонному пику, который образуется за счет взаимодействия электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны вследствие кулоновских сил.

Гексагональная элементарная ячейка (a=0.325 нм, c=0.520 нм) ZnO, содержащая две молекулы, показана на рис. 3. Атомы цинка окружены атомами кислорода в тетраэдрической конфигурации. Вдоль оси c расстояние Zn–O несколько меньше ($d_{Zn–O}$=0.190 нм), чем для трех других соседних атомов кислорода ($d_{Zn–O}$= 0.198 нм) [36].

Из полученных данных спектроскопии ПТ можно сказать, что кристаллическая структура оксида цинка соответствует показанному на рис. 3. На рис. 3 сверху перпендикулярно оси c — это поверхность с цинковыми атомами (0001), на нижней плоскости расположены атомы кислорода $(000\bar{1})$. Снизу: вид по оси c на поверхности (0001) с цинковыми атомами. Полученные данные указывают, что, поверхность образцов ограничена атомами цинка.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

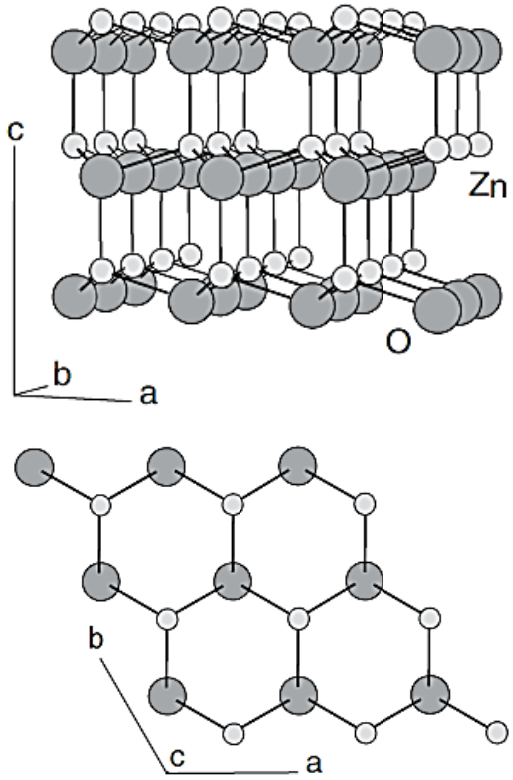


Рисунок 3. Два типа кристаллической структуры оксида цинка (ZnO). Сверху: вид перпендикулярно оси с. Верхняя сторона кристаллической структуры — это плоскость, ограниченная цинковыми атомами (0001), нижняя плоскость ограничена атомами кислорода ($000\bar{1}$). Нижний рисунок: вид по оси с на плоскости (0001), ограниченной цинковыми атомами.

III. Заключение

Полученные данные спектроскопии ПТ указывают на то, что, поверхность наших образцов ограничена атомами цинка. Образцы имеют гексагональную элементарную ячейку тетраэдрической конфигурации, где атомы цинка окружены атомами кислорода в тетраэдрической конфигурации. Также на поверности кристаллов обнаружены вакансии кислорода.

Метаданные

Total current spectroscopy of poli- and monocrystalline zinc oxide

U.B. Sharopov

[1]Physical-Technical Institute NGO "Physics-Sun", Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Chingiz Aitmatov st., 2, 100084, Tashkent, Uzbekistan

[2]Institute of Materials Science, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Chingiz Aitmatov st., 2, 100084, Tashkent, Uzbekistan

[3]Research Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics, National University named after Mirzo Ulugbek, st. New Almazar, 20, Tashkent, Uzbekistan

In this work, we consider the experimental results of studies of the surface structure of ZnO crystals under electron irradiation using the total current spectroscopy technique. The objects of research were the wide-gap poly- and single crystals of zinc oxide. The band gap E_g, the electron affinity energy χ or the work function of the surface (energy of the primary peak), unoccupied states below the vacuum level (CBM-conduction band minimum) and above the Fermi level, the ceiling of the valence band (VBM-valence band maximum), local states in the total current spectra are discussed in detail. It is shown that the surface of our samples is limited by zinc atoms. The samples have a hexagonal unit cell of a tetrahedral configuration, where zinc atoms are surrounded by oxygen atoms in a tetrahedral configuration. Oxygen vacancies were also found on the surface of the crystals.

Keywords: total current spectroscopy, ZnO, surface, defects, oxygen vacancy

Литература (References)

[1] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos. J. Chem. Educ. **88**, 731-738 (2011). https://doi.org/10.1021/ed100182h.
[2] I.M. Dharmadasa, Advances in Thin-Film Solar Cells (Jenny Stanford Publishing, 2018). https://doi.org/10.1201/9780429020841.
[3] J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva. J. Rare Earths. **28**, 824-842 (2010). https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60208-8.
[4] S. Comby, J.C.G. Bünzli. Handb. Phys. Chem. Rare Earths. **37**, 217-470 (2007) https://doi.org/10.1016/S0168-1273(07)37035-9.
[5] H. Suzuki. J. Photochem. Photobiol. A Chem. **166**, 155-161 (2004). https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.04.028.
[6] Z. Chen, Z. Bian, C. Huang. Adv. Mater. **22**, 1534-1539 (2010). https://doi.org/10.1002/adma.200903233
[7]] J.-C.G. Bünzli, A.-S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver, S. Bo, S. Comby. Lanthanide Bimetallic Helicates for in Vitro Imaging and Sensing (Ann. N. Y. Acad. Sci. **1130**, 97-105 (2008). https://doi.org/10.1196/annals.1430.010.
[8] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu. Analyst. **135**, 1839 (2010). https://doi.org/10.1039/c0an00144a.
[9] H. Uh, S. Petoud. Comptes Rendus Chim. **13**, 668-680 (2010). https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.05.007.
[10] C. Amiot, S. Xu, S. Liang, L. Pan, J. Zhao. Sensors **8**, 3082-3105 (2008). https://doi.org/10.3390/s8053082
[11] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang. Prog. Mater. Sci. **55**, 353-427 (2010). https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2009.10.001.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

[12] T. Wei, N. Zhang, Y. Ji, J. Zhang, Y. Zhu, T. Yi. Chinese Chem. Lett. (2021). https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.06.037.
[13] D.L. Andrews. J. Nanophotonics **2**, 022502 (2008). https://doi.org/10.1117/1.2976172
[14] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91**, 238-249 (2007). https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2006.09.003.
[15] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **91**, 829-842 (2007). https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2007.02.007.
[16] A. Goetzberger, W. Greube. Appl. Phys. **14**, 123-139 (1977). https://doi.org/10.1007/BF00883080
[17] B.S. Richards. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **90**, 1189-1207 (2006). https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2005.07.001.
[18] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005). https://doi.org/10.1063/1.1992666
[19] C. Klingshirn. Chem. Phys. Chem. **8**, 782-803 (2007). https://doi.org/10.1002/cphc.200700002.
[20] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, H. Kalt. Superlattices Microstruct. **38**, 209-222 (2005). https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2005.07.003.
[21] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, eds., Transparent Conductive Zinc Oxide (Springer, Berlin Heidelberg, 2008). https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7
[22] D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar. Mater. Today Proc. (2020). https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.10.238.
[23] J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Muhler. Surf. Sci. **603**, 1776-1783 (2009). https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.09.063
[24] B. Shahmoradi, I.A. Ibrahim, N. Sakamoto, S. Ananda, T.N. Guru Row, K. Soga, K. Byrappa, S. Parsons, Y. Shimizu. Environ. Technol. **31**, 1213-1220 (2010). https://doi.org/10.1080/09593331003592261
[25] A. Nuruddin, J.R. Abelson. Thin Solid Films **394**, 48-62 (2001). https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01167-1.
[26] U.B. Sharopov, K. Kaur, M.K. Kurbanov, D.S. Saidov, S.R. Nurmatov, M.M. Sharipov, B.E. Egamberdiev. Thin Solid Films **735**, 138902 (2021). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138902.
[27] U.B. Sharopov, K. Kaur, M.K. Kurbanov, D.S. Saidov, E.T. Juraev, M.M. Sharipov. Silicon (2021). https://doi.org/10.1007/s12633-021-01268-0.
[28] U.B. Sharopov, B.G. Atabaev, R. Djabbarganov. J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **14**, 101-104 (2020). https://doi.org/10.1134/S1027451020010164.
[29] S.A. Komolov. Total current spectroscopy of surfaces (Gordon and Breach Science, Philadelphia, 1992). https://books.google.co.uz/books/about/Total_Current_Spectroscopy_of_Surfaces.html?id=p9QQI962g4YC&redir_esc=y.
[30] P.J. Møller, S.A. Komolov, E.F. Lazneva., A total current-spectroscopy study of metal oxide surfaces: I. Unoccupied electronic states of ZnO and MgO, 1999. http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/48/315.
[31] R. Djabbarganov, B.G. Atabaev, Z.A. Isakhanov, U.B. Sharopov. J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **13**, 640-643 (2019). https://doi.org/10.1134/S1027451019040049.
[32] U.B. Sharopov, B.G. Atabaev, R. Djabberganov, M.K. Kurbanov. J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **7**, 195-199 (2013). https://doi.org/10.1134/S1027451012120117.
[33] S.A. Komolov, L.T. Chadderton. Surf. Sci. **90**, 359-380 (1979). https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90350-9
[34] K. Mun Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, Y. Lei. J. Appl. Phys. **114**, 034901 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4813517
[35] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, N.B. Gerasimova, Y.A. Panina, A.V. Baramygin, G.D. Zashikhin, S.A. Pshenichnyuk. Phys. Solid State **58**, 377-381 (2016). https://doi.org/10.1134/S106378341602013X
[36] F.W. Fernandes, V.F.G. de Paiva, G.P. Thim. Mater. Res. **19**, 497-504 (2016).https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0432

Поли- ва монооксид цинк кристалларининг тўлиқ ток спектроскопияси

У.Б. Шаропов

[1]Физика-техника институти НПО "Физика-Қуёш", Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси, Чингиз Айтматов кўчаси, 2, 100084, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Материал шунослик институти Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси, Чингиз Айтматов кўчаси, 2, 100084, Тошкент, Ўзбекистон
[3]Яримутказгич ва Микроэлектроника институти, Ўзбекистон Миллий Университети, Янги Олмозор куч. 20, Тошкент, Ўзбекистон

Ушбу ишда биз ZnO кристаллари юзасининг кристал тузилишини тўлиқ ток спектроскопия услуби ёрдамида олинган экспериментал натижаларини кўриб чиқилган. Тадқиқот объектлари сифатида кенг бўшлиқли цинк оксидининг поли ва монокристаллари танланган. Бизнинг намуналаримиз сирти цинк атомлари билан чегараланганлиги кўрсатилган. Намуналар гексагональ элементар панжарага эга бўлиб, цинк атомлари тетраэдрал конфигурациядаги кислород атомлари билан ўралган. Кристаллар юзасида кислороднинг бўшлиқлари ҳам борлиги аниқланган.

Калит сўзлар: тўлиқ ток спектроскопияси, ZnO, сирт нуқсонлар, кислород бўшлиқлари.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022