Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№3) 2019 PP.172-177

ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ZnO ПРИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

У.Б. Шаропов, С.С. Курбанов, Б.Г. Атабаев, Р. Джаббарганов, И. Мирзахмедов, Ф. Худайкулов, Х. Жабборов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
(Получена 08.01.2019)

Тўлиқ ток спектрометрия услуби ёрдамида цинк оксид кристаллини паст энергияли электронлар билан нурлантирилганда ҳосил бўлган нуқсонлар ўрганилган. Сиртда анион ва катион вакансияларининг ҳосил бўлиши кўрсатилган ва анион вакансияларининг ҳосил бўлишини чегараси (~ 20 эВ) аниқланган.

Исследовано дефектообразование на поверхности оксида цинка с применением низкоэнергетических электронов методом спектроскопии полного тока. Показано образование катионных и анионных вакансий на поверхности. Определен энергетический порог образования вакансии аниона (~20 эВ) на поверхности ZnO.

Defect formation on the surface of zinc oxide is investigated using the low-energy electrons by total current spectroscopy method. The formation of cation and anion vacancies on the surface is shown. The energy threshold for the formation of anion vacancies (~20 eV) on the ZnO surface is determined.

Введение. Явление вторично-электронной эмиссии [1] из диэлектрических мишеней и сопутствующий ей эффект зарядки поверхности под воздействием электронного облучения изучается в течение многих лет [2-4], однако ряд аспектов этого явления все еще до конца не понят и требует дальнейшего исследования. Последнее обстоятельство диктуется тем, что изучение проблем зарядки диэлектриков имеет не только научное, но и большое практическое значение, например, для аналитических электронно-зондовых методов исследований [5], электронной литографии [4] и космической техники [6-7], во многих современных технологиях солнечной энергетики [8].

В последние годы установлено, что реальная картина явления зарядки диэлектриков является весьма сложной, не согласующейся со многими положениями простой теории эмиссии электронов, которая оперирует идеализированной эмиссионной характеристикой образца [9]. Ранее было предложено несколько моделей процессов зарядки непроводящих сред электронными пучками средних энергий [10-11]. Все они включают зависимость степени зарядки от коэффициента эмиссии электронов, определяемого как материалом мишени, так и величиной энергии первичных электронов. Но учет только эмиссионных характеристик диэлектрика и возможных токов утечки не может объяснить всех нюансов процесса зарядки и в большинстве случаев противоречит экспериментальным результатам.

В наших работах по исследованию поверхностных состояний обнаружена сильная зарядка поверхности оксидной пленки полупроводников и металлов (ZnO,

SiO_2, CuO) при облучении низкоэнергетическими первичными электронами. Целью настоящей работы является детальное изучение явления зарядки поверхности кристаллов ZnO при облучении электронами с энергией 1–300 эВ методом спектроскопии полного тока (ПТ). Исследования причины зарядки поверхности необходимы для понимания структуры электронных состояний и природы химической связи на поверхности оксида цинка. Кроме того, кристалл ZnO является перспективным материалом и активно исследуется из-за его оптических и люминесцентных свойств [12].

Описание методик спектрометрии полного тока и вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) приводится в [13-16]. Вначале проводили регистрацию спектров ПТ кристаллов ZnO электронами (ток ~10^{-8} А). Затем методом ВИМС регистрировали вторичные ионы из монокристаллов ZnO при бомбардировке ионами Cs^+ (ток ~10^{-6} А, энергия 3 кэВ). Чистоту поверхности контролировали по спектрам ВИМС. Рабочий вакуум при проведении исследований – 10^{-8} Ра.

Результаты и их обсуждение. На рисунке показана трехмерная картина энергетической зависимости спектров ПТ ZnO. Кривая *1* показывает спектр ПТ очищенной поверхности монокристаллов оксида цинка после отжига при температуре 700°С. Здесь первичный пик (максимум при энергии 0 эВ) показывает начало отсчета кинетической энергии электронов и соответствует положению уровня вакуума на энергетической оси. Остальные пики спектров ПТ идертифицированы с вычитыванием энергии Ферми E_F из энергии первичных электронов E_P [15]:

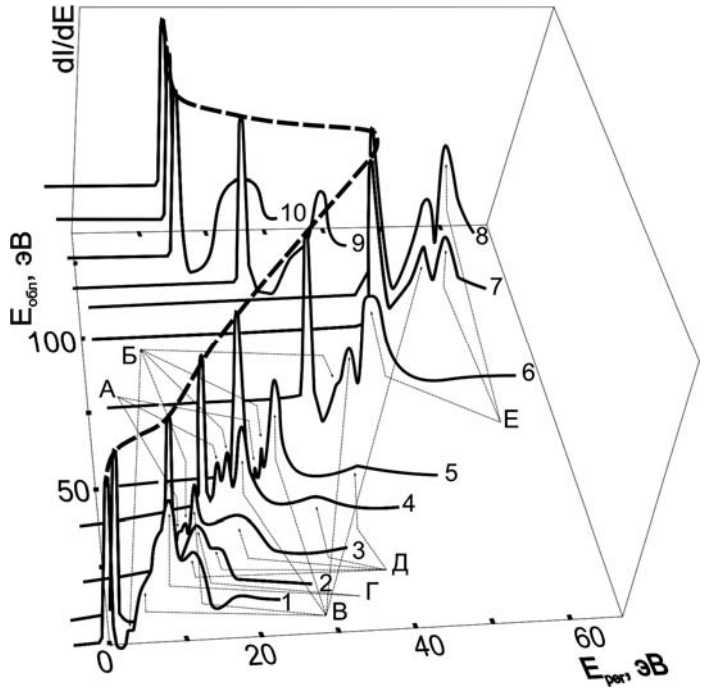


Рисунок. Трехмерная картина энергетической зависимости спектров ПТ кристалла ZnO при облучении электронами. *1* – спектр ПТ очищенной поверхности монокристаллов оксида цинка после отжига при температуре 700°С; спектры ПТ при облучении электронами с энергией: *2* – $E_{обл}$=10 эВ; *3* – $E_{обл}$=20 эВ; *4* – $E_{обл}$=40 эВ; *5* – $E_{обл}$=50 эВ; *6* – $E_{обл}$=75 эВ; *7* – $E_{обл}$=100 эВ; *8* – $E_{обл}$=120 эВ; *9* – $E_{обл}$=130 эВ; *10* – $E_{обл}$=150 эВ.

$$E = E_P - E_F. \quad (1)$$

Также на кривой *1* наблюдается слабое формирование нескольких пиков при энергиях возбуждения 2, 4, 6, 8, 12 и 14 эВ. Основные максимумы в спектрах обозначены буквами А, Б, В, Г и Д. Максимум А при энергии 2.5 эВ в спектре ПТ показывает наличие дорадиационных дефектов (вакансий кислорода в поверхностных слоях ZnO) [17-19]. Достаточно большое количество работ посвящено исследованию пика А в образцах нелегированного ZnO, который располагается в области спектра, связанной с собственными дефектами, и имеет максимум около 2.0–2.5 эВ. Однако природа возникновения этой полосы остается спорной на протяжении десятилетий, н-р, авторы [19] пришли к выводу, что междоузельные атомы Zn и O дают свой вклад в зеленую полосу люминесценции, наблюдаемую в различных экспериментах. Авторы утверждают, что основная особенность спектра оксида цинка состоит в изменении интенсивности максимума Г по сравнению с максимумом Д. Максимум Д преобладает на поверхности, покрытой кислородом, он будет сильно ослаблен на поверхности с гранью цинка. Можно сделать вывод, что максимум Д соответствует краю O_2 *p*-полосы разрешенных состояний, которые локализованы вблизи атомов кислорода в кристалле ZnO. Таким образом, максимум Г 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 [19-20]. Структура при энергии больше 14 эВ может быть связана с изменением интенсивности дифракционных пучков [15]. Также максимум В при энергии ~3.2 эВ соответствует экситонному пику, который образуется за счет взаимодействия электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны вследствие кулоновского взаимодействия.

Далее в энергетических зависимостях было обнаружено, что при облучении электронами с энергией $E \geq 1$ эВ всегда весь спектр ПТ ZnO смещается в сторону высоких энергий (толстая штриховая кривая), показывая появление отрицательных зарядов на поверхности [15]. Облучение электронами проводили с шагом 5 эВ, при каждой регистрации ПТ набиралась доза 1.5×10^{13} эл/см^2. Этой дозы было достаточно для насыщения зарядки поверхности. Зарядка очень стабильна, отжигается при высоких температурах (T>300°C) или в течение нескольких часов (~3 ч) в высоком вакууме (она сама снималась). Вероятно, отрицательный поверхностный заряд связан с вакансиями кислорода. Мы знаем, что ZnO является частично ионным кристаллом, и поэтому двойные слои в нем состоят из положительно и отрицательно заряженных ионов Zn и O. К настоящему времени разработана двухслойная модель зарядки поверхности при электронной бомбардировке диэлектрической мишени [10-11], согласно которой образуется слой положительного или отрицательного заряда из-за эмиссии вторичных электронов.

Кривая *2* соответствует спектру ПТ поверхности ZnO, облученной электронами с энергией 10 эВ в течение 3 мин, в спектре интенсивность максимумов Б при энергиях 2.5 эВ уменьшается (она осталась в фоне кривой *1*), что соответствует, по нашим данным, вакансиям кислорода [19] на поверхности. Можно заметить смещение спектра на 3 эВ. Далее при энергиях облучения 20 эВ (кривая *3*) появляется максимум А при энергии 1.5 эВ, также исчезает максимум Г при энергии 8 эВ. Образование максимумов А при энергии 1.5 эВ на

энергетической оси (максимум при 1.5 эВ – вакансии цинка, поверхностная дырка по данным [17]) указывает на то, что начинается образование вакансии цинка. Также исчезновение из спектров ПТ максимума Г при энергии 8 эВ показывает снижение концентрации атомов цинка на границе раздела и доминирование атомов кислорода на поверхности (максимум Д при энергии 12 эВ). При этом видно резкое изменение смещения спектра на 12 эВ. Кривая *4* показывает спектр ПТ ZnO при облучении электронами с энергией 40 эВ. Здесь видно незначительное увеличение концентрации междоузельных атомов цинка (максимум А при энергии 1.5 эВ). Смещение спектра составляет 17 эВ. Начиная с 50 эВ облучения концентрации дефектов (вакансии аниона и катиона) заметно падают, но не исчезают. На остальных кривых *6-10* наблюдается образование максимума Е при энергии 6 эВ, свойства которого пока не ясны. Экситонный пик (максимум В при энергии 3.2 эВ) наблюдается во всех спектрах. Зависимость потенциала поверхности от энергии электронов (толстая штриховая кривая) показывает, что облучение электронами приводит к появлению зарядки на поверхности до энергии 43 эВ.

Для проверки некоторых версий появления зарядки мы провели ряд экспериментов на поверхности кристалла ZnO. На предварительно заряженный образец ZnO были адсорбированы молекулы азота (N_2) и кислорода (O_2). Для этого в камеру по отдельности напускали газ азота и кислорода до снижения вакуума до 10^{-5} Ра. Наблюдение адсорбции газа по спектрам ПТ показало, что она определяется характером перестройки структуры плотности состояний в приповерхностной области оксида цинка. В нашем случае происходила не хемосорбция, а физическая адсорбция азота и кислорода на поверхности образца. По спектрам ПТ в начале процесса адсорбции газов наблюдалось ослабление структуры плотности состояний подложки, а с увеличением толщины слоя адсорбата – образование островковой структуры на поверхности ZnO.

По данным ВИМС полученные вторичные ионы с поверхности ZnO показывают образование HO, O_2, NO, NO_2 кластеров. Видимо, заряженный кислород на поверхности под действием атомарного азота рекомбинирует в молекулы NO, NO_2, в результате поверхность восстанавливает исходное состояние. Облучение образца электронами с энергией 1–600 эВ не привело к появлению отрицательной зарядки на адсорбированной поверхности, но с увеличением энергии электронов наблюдалась деградация островковой структуры и равномерное перераспределение молекул по поверхности образца. Спектр ПТ показал нарушение кристаллической структуры поверхности, которое приводит к ослаблению контраста тонкой структуры спектров, что говорит о сглаживании формы энергетической зависимости плотности электронных состояний. Кроме электронной структуры адсорбата и подложки, в спектрах полного тока не проявляются индуцированные электронные состояния интерфейса, что указывает на физическую адсорбцию.

Таким образом, наличие адсорбированных HO, O_2, NO, NO_2 на поверхности, даже если для соединений этих типов физически адсорбированные молекулы имеют небольшую энергию диссоциации и слабую связь с поверхностью, за счет рассеяния электронов в поликристаллической решетке не дает возможности дефектам заряжаться. С увеличением вакуума до 10^{-8} Ра образец снова начинает заряжаться отрицательно. Это доказывает образование дефектов в решетке кристалла, а не на адсорбированном слое остаточного газа.

При энергиях облучения 120 эВ зарядка поверхности резко падает до 18 эВ (кривая *9*), при этих энергиях наблюдается низкая концентрации анионных и катионных вакансий, также деградация поверхностной структуры. Снижение потенциала поверхности, видимо, связано с десорбцией ионов кислорода [21], так как при этих энергиях увеличивается коэффициент электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) кислорода [22-23], что приводит к снижению величины отрицательной зарядки на поверхности ZnO. Этот результат подтверждается также результатами работы [24], в которой порог появления ЭСД отрицательных ионов кислорода ~130 эВ. При облучении кристалла ZnO электронами с энергией 130 эВ потенциал поверхности снижается на 10 эВ, при 150 эв на 8 эВ, далее до 300 эВ заметно не изменяется.

Рассмотрим возможные механизмы дефектообразования на поверхности ZnO при электронном облучении. В полупроводниках наблюдаются два возможных варианта образования дефектов при воздействии излучения: прямое столкновение частицы с атомом решетки или возбуждение электронной подсистемы кристалла [25-26]. Для первого случая, конечно, нужны электроны с энергией в несколько МэВ. Во-втором случае при электронно-колебательном механизме (механизм Кнотека-Фейбельмана [27-28]) определяющим фактором является возбуждение электронной подсистемы полупроводника, в результате двукратной ионизации анион смещается из узла решетки и формируется френкелевская пара. Так как для двукратной ионизации кислорода нужна энергия в 35 эВ, а для цинка 18 эВ, происходит накопление отрицательного заряда. Можно сказать что, вероятнее всего, происходит двукратная ионизация катиона. Этот процесс может объяснить причины образования зарядки на поверхности оксида цинка: при облучении электронами с энергией 20 эВ происходит двукратная ионизация атома цинка (потеря двух электронов из внешней s-оболочки), поскольку своих свободных электронов у атома металла нет. За счет межатомного Оже-процесса остовная дырка заполняется несколькими электронами из валентной зоны. Потеряв электроны, кислород становится положительным за счет кулоновского взаимодействия, кристаллическая решетка деформируется, это приводит к десорбции с поверхности. На поверхности образуются вакансии кислорода, на нее захватывается еще больше электронов, которые приводят к увеличению отрицательного заряда на поверхности. Таким образом, в нашем случае при облучении электронами с энергией 20 эВ происходит образование дефектов по электронно-колебательному механизму. На глубоких и мелких уровнях ловушечных дефектов аккумулируется часть первичных электронов, которые образуют протяженный слой отрицательного заряда на поверхности оксида цинка.

Выводы. Проведенное исследование дефектообразования на поверхности кристаллов оксида цинка с применением низкоэнергетических электронов показало, что при энергиях облучения $1<E<20$ эВ происходит образование отрицательной зарядки за счет захвата электронов на вакансии кислорода. Следует отметить, что порог образования дефектов на поверхности оказывается меньше ширины запрещенной зоны; вероятно, это связано с дорадиационными вакансиями.

При энергиях $E\geq20$ эВ образуются анионные вакансии при многократной ионизации атомов цинка по механизму Кнотека-Фейбельмана. Определен энергетический порог образования вакансии аниона (~20 эВ) на поверхности ZnO.

Облучение электронами с энергией свыше E>120 эВ приводит к снижению величины отрицательного потенциала поверхности за счет ЭСД кислорода.

Наблюдаемые в эксперименте кинетические характеристики зарядки кристалла ZnO связаны с модификацией его поверхности и генерацией радиационно-стимулированных дефектов, являющихся ловушками для электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.С. Хлебников, В.В. Налимов, Успехи физических наук **16**, 468 (1936).
2. E.I. Rau, S. Fakhfakh, et al., Nucl. Instrum. Meth. B **266**, 719 (2008).
3. T. Etelka, Chemical Engineering **53/2**, 77 (2009); doi:10.3311/pp.ch.2009-2.08
4. Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. № 11, 47 (2012).
5. Yong Ding Ken, C. Pradel, et al., J. Appl. Phys. **119**, 015305 (2016).
6. V.N. Kuzovkov, et al., Journal of Nuclear Materials **502**, 295 (2018).
7. Kyoung-Min Kim, International J. Nanomedicine **9**, 41 (2014).
8. A. Abdurakhmanov, Applied Solar Energy **52**, 137 (2016).
9. C. Cody, Z. Julia, et al., Vacuum Technology & Coating **1**, 108 (2018).
10. J. Cazaux, J. Appl. Phys. **89**, 8265 (2001).
11. N. Cornet, J. Appl. Phys. **103**, 064110 (2008).
12. S.S. Kurbanov, Journal of Optics and Spectroscopy **105**, 745 (2008).
13. Б.Г. Атабаев и др., Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. № 10, 52 (2007).
14. У.Б. Шаропов и др., Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. № 2, 108 (2013).
15. С.А. Комолов. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности (ЛГУ, 1986).
16. B.E. Umirzakov, et al., Technical Physics **58**, 1383 (2013).
17. N. Kouklin, M. Omari, Nanowires Science and Technology (INTECH, Croatia, 2010); ISBN 978-953-7619-89-3.
18. A.V. Sorokin, Y.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. P. 38 (2012).
19. W. Kin Mun, S.M. Alay-e-Abbas, Yaoguo Fang, et al., J. Appl. Phys. **114**, 034901 (2013). doi: 10.1063/1.4813517
20. S.A. Komolov, J. Phys. Cond. Matter. **11**, 9581 (1999).
21. Н.Д. Потехина, С.М. Соловьев, Физика твердого тела **52/3**, 600 (2010).
22. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов (Москва, Энергоатомиздат, 1986).
23. Б.М. Смирнов. Отрицательные ионы (Москва, Атомиздат, 1978).
24. A.M. Lanzillotto, T.E. Madey, R.A. Baragiola, Phys. Rev. Lett. **67**, 232 (1991).
25. П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимашенко, Поверхность. Физика, химия, механика № 6, 5 (1995).
26. В.С. Вавилов, А.Е. Кив. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках (Москва, Наука, 1981).
27. M.L. Knotek, P.J. Feibelman, Surf. Sci. **90**, 78 (1979).
28. Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго, ФТТ № 6, 2753 (1968).