

05;07;11

©1995

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЗАПОЛНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ ZnO ПО ДАННЫМ УФ ($h\nu = 8.43$ эВ) ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.А.Лисаченко, А.М.Апрелев

Электрофизические, оптические, адсорбционные свойства тонких пленок и дисперсных образцов широкозонных оксидов в значительной степени определяются специфическими поверхностными состояниями (ПС) [1]. К появлению таких состояний может приводить понижение размерности системы на поверхности, наличие собственных и примесных дефектов, адсорбция частиц из газовой фазы.

Несмотря на интенсивные исследования последних лет, атомная структура и энергетический спектр поверхностных состояний даже наиболее исследованного оксида ZnO остаются невыясненными. Между тем оксид цинка получил широкое распространение в оптоэлектронике, при разработке терморегулирующих отражающих покрытий космических аппаратов, газовых сенсоров, фотокатализаторов.

Принципиальный вопрос о возможности существования спектра ПС в запрещенной зоне ZnO остается дискуссионным. Так, результаты полуэмпирических расчетов методом сильной связи резко расходятся [2,3]. Состояния в запрещенной зоне появляются, если к базису функций $4s$ и $O2p$ орбиталей, использованному в [2], добавляются незанятые $Zn4p$ орбитали [3].

Расчеты *ab initio*, выполненные методом Хартри-Фока [4] и в приближении локальной плотности [5], удовлетворительно сходятся между собой, но сильно расходятся с результатами полуэмпирических расчетов [2,3]. При этом критерием качества расчетов служит их соответствие геометрической структуре поверхности, экспериментально наблюдаемой методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) [6,7]. Следует заметить, однако, что точность экспериментального определения параметров решетки методом ДМЭ недостаточна.

Независимым критерием может выступать соответствие расчетов энергетического спектра поверхностных состояний экспериментальному. Последний можно было бы опре-

делить методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Однако до настоящего времени такие состояния методом ФЭС не обнаружены, возможно, из-за чрезвычайно низкой интенсивности сигналов. Другие же методы оптической и ЭПР спектроскопии, фотопроводимости, обладая высокой чувствительностью, не позволяют провести привязки энергетического спектра заполненных состояний к зонной схеме оксида.

В нашей лаборатории разработан специализированный УФ фотоэлектронный спектрометр с ультрамягким возбуждением на линии Хе ($h\nu = 8.43$ эВ) и предельно низкой величиной ($5 \cdot 10^{-4}$) фонового излучения для измерений малоинтенсивных сигналов именно в припороговой области спектра [8]. Это позволило выявить особенности структуры спектра заполненных поверхностных состояний купратов висмута [9,10], которые маскируются при возбуждении более жестким He-I, He-II или синхротронным излучением.

Целью настоящей работы было, используя уникальные характеристики разработанного спектрометра [8], проанализировать энергетический спектр заполненных ПС в запрещенной зоне оксида цинка.

Техника и методика эксперимента

Использованный УФ фотоэлектронный спектрометр имел следующие характеристики:

фотоэмиссия возбуждалась резонансной линией Хе ($h\nu = 8.43$ эВ) через сапфировый фильтр, что обеспечивало уровень излучения ($h\nu > 8.43$ эВ) не более 0.05% от основной линии; разрешающая сила прибора, определенная по спектру Au вблизи E_F , была не хуже 60 мэВ, точность привязки к E_F составляла 10 мэВ;

рабочий вакуум в приборе обеспечивался ионно-сорбционным насосом и был не хуже $5 \cdot 10^{-10}$ Тор;

непосредственно в камере допускалась термообработка образца в вакууме или в потоке газа (обычно кислорода чистоты $99.99 \cdot 10^{-8} < P < 10^{-1}$ Тор и температуре, изменяемой по линейному закону или стабилизированной с точностью ± 1 К в диапазоне 290–750 К;

использован дисперсный образец ZnO, что позволило получать ФЭ спектры, интегрированные по величине волнового вектора k , и увеличить относительный вклад поверхности в фотоэмиссию.

Масс-спектрометром времяпролетного типа [11,12] анализировали состав газовой фазы при чувствительности не хуже $\sim 10^{-13}$ Тор и адсорбированной фазы при чувствитель-

ности не хуже 10^{-5} монослоя. Установка снабжена системой сбора и обработки информации в стандарте КАМАК с использованием вычислительного комплекса ДВК-4. Отладку экспериментальной методики и программного обеспечения, проверку метрологических характеристик установки проводили в ходе работы с монокристаллами $\text{Bi}(2212)$ и $\text{Bi}(2201)$, сколотыми *in situ* в сверхвысоком вакууме [9,10]. Дисперсный образец оксида цинка особой чистоты (марки ОСЧ, А2-14) со средним размером частиц ~ 1 мкм очищали *in situ* прогревом в потоке кислорода (0.5 Тор, 600 К) с контролем газовыделения. Образец считали очищенным, если покрытие молекулами H_2O , CO , CO_2 и оксидов азота по данным термодесорбционного анализа не превышало 10^{-4} – 10^{-5} монослоя. Затем образец прогревали в кислороде ($P = 0.5$ Тор, $T = 650$ К, 60 мин). Описанная обработка позволяла получить чистую поверхность при сохранении стехиометрического состава. Такой образец был принят за исходный.

Результаты эксперимента и обсуждение

ФЭ спектр исходного образца после откачки до 10^{-9} Тор при 300 К приведен на рис. 1. В области $E_{Fi} = E_F - E_i > > 1.75$ эВ (где E_F , E_i — энергии уровня Ферми и поверхностного состояния) спектр спрямляется в полулогарифмическом масштабе. Чрезвычайно низкий уровень паразитного излучения позволил получить четкую точку отсечки сигнала (E_V), обусловленную верхней границей валентной зоны $E_{Fi} = 1.75 \pm 0.05$ эВ. В области $E_{Fi} \leq 1.75$ эВ проявляется структура ФЭ спектра, отражающая плотность заполненных состояний в запрещенной зоне. Приняв $E_g = 3.2$ эВ при 300 К, можно найти энергию электронных состояний относительно дна зоны проводимости E_{Ci} . Отметим, что

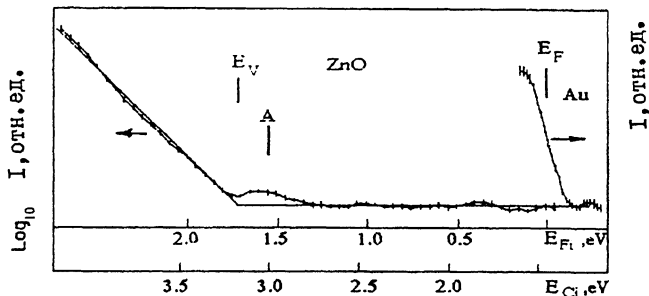


Рис. 1. ФЭ-спектр исходного образца ZnO. Приведен также край ФЭ-спектра золота.

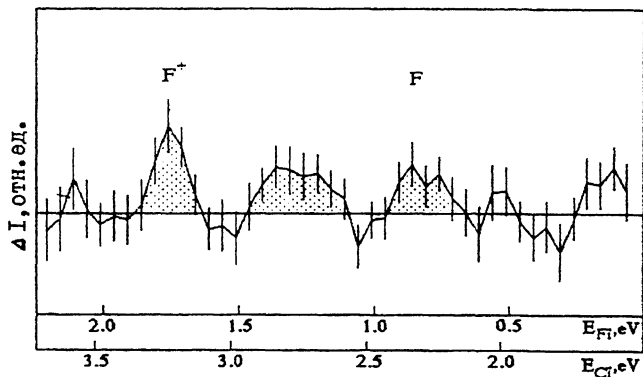


Рис. 2. Влияние термовакуумной обработки на ФЭ-спектр. Приведен разностный спектр обработанного и исходного образцов.

приведенная погрешность обусловлена статистическим разбросом сигнала, систематического дрейфа ФЭ-спектра в ходе измерений не обнаружено. Четко выявляется пик с $E_{C_i} = 3.0$ эВ, других пиков на данном образце не обнаружено.

Структура ФЭ-спектра не может быть связана с адсорбированными частицами (кроме кислорода) по условиям предварительной обработки. Для разделения вклада различных составляющих (адсорбированные частицы, дефекты, собственные ПС) проведен умеренный ($T = 500$ К, 20 мин) прогрев исходного образца в сверхвысоком вакууме (СВВ). Температура обработки достаточна для полной десорбции кислорода и соответствует началу образования кислородных вакансий. Масс-спектрометрический контроль показал выделение только кислорода — других компонентов не обнаружено. Результаты опыта приведены на рис. 2 в виде разностного спектра $\Delta_{21} = \Phi Э С_2 - \Phi Э С_1$, где $\Phi Э С_2$ — спектр прогретого в СВВ образца. Отметим, что изменений ФЭС в области фотоэмиссии из зоны с $E_{C_i} > 3.2$ эВ не обнаружено, что указывает на неизменность объемных характеристик образца. Не изменяется также интенсивность пика с $E_{C_i} = 3.0$ эВ. В то же время интенсивность пиков с $E_{C_i} = 3.2, 2.8, 2.3$ эВ возрастает. Из этого следует, что пики в запрещенной зоне не связаны с адсорбированными частицами кислорода.

Важно отметить, что интенсивность пика А сохраняется после прогрева в вакууме (см. рис. 2). Это позволяет исключить его обусловленность примесными анионами, поскольку они резко изменяют зарядовое состояние при подобных обработках. Таким образом, пик А логично свя-

зять с собственными поверхностными состояниями, которые в модели [3,5] обусловлены разорванными связями p -типа на грани (1010). Эти состояния лежат на границе валентной и запрещенной зон.

Для интерпретации пиков $E_{C_i} = 3.2, 2.8, 2.3$ эВ представляют интерес результаты исследований влияния описанных выше обработок на оптические спектры этих же образцов. Показано [13], что при термовакуумировании наводятся полосы поглощения 2.4, 2.9, 3.1 эВ. По положению спектрального максимума поглощения, характеру взаимодействия с кислородом и термической устойчивости полосы 2.4 и 3.1 эВ отнесены к F и F^+ центрам (кислородным вакансиям, захватившим соответственно 2 или 1 электрон). Результаты настоящей работы в пределах погрешности согласуются с полученными в [13] величинами, если считать, что возбужденные состояния расположены вблизи дна зоны проводимости. Таким образом, пики 2.3 и 3.2 эВ мы относим к эмиссии с поверхностных F и F^+ центров. Природа пика 2.8 эВ, который наблюдался и в оптических спектрах, ранее не была интерпретирована. Можно предполагать, что он обусловлен эмиссией с межузельных катионов Zn_i^+ , количество которых падает при кислородной обработке за счет окисления до Zn^{++} и растет при термовакуумировании. Пика А соответствует поглощение 3 эВ, которое слабо чувствительно к термообработке в вакууме и кислороде.

Из совпадения положения пиков в фотоэлектронных и оптических спектрах следует, что особенности ФЭ-спектров обусловлены структурой энергетического спектра заполненных состояний, а не особенностями процессов рассеяния, структуры конечных состояний или матричными элементами переходов. Если пики с $E_{C_i} = 2.3, 2.8, 3.2$ эВ логично связать с дефектами структуры, то основной пик А с $E_{C_i} = 3$ эВ, скорее всего, обусловлен фотоэмиссией с собственных поверхностных состояний оксида. Поверхностная концентрация F и F^+ центров оценена нами в независимых опытах по отбеливанию их оптического поглощения при дозированной адсорбции кислорода и составила $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ монослоя [12].

Таким образом, впервые методом УФ-ФЭ спектроскопии на поверхности ZnO обнаружены заполненные электронные состояния в запрещенной зоне и определено их положение в зонной схеме.

Список литературы

- [1] *Henrich V.E.* // Rep. Prog. Phys. 1985. V. 48. P. 1481-1541.
- [2] *Ivanov I., Pollmann J.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 7275.
- [3] *Wang Y.R., Duke C.B.* // Surf. Sci. 1987. V. 192. P. 309-322.
- [4] *Jaffe J.E., Harrison N.M., Hess A.C.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 11153.
- [5] *Schroer P., Kruger P., Pollmann J.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. N 24. P. 17092.
- [6] *Duke C.B., Paton A., Mark P.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 4225.
- [7] *Duke C.B., Lubinsky A.R., Chang S.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 4865.
- [8] *Глебовский А.А., Клейменов В.И., Лисаченко А.А.* // СФХТ. 1990. Т. 3. № 9. С. 19.
- [9] *Aprelev A.M., Grazhulis V.A., Ionov A.M., Lisachenko A.A.* // Physica C. 1994. N 235-240. P. 1015-1016.
- [10] *Aprelev A.M., Grazhulis V.A., Ionov A.M., Lisachenko A.A.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. N 10. P. 31-38.
- [11] *Артамонов П.О., Клейменов В.И., Моусеенко И.Ф., Лисаченко А.А.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 10. С. 1335.
- [12] *Артамонов П.О., Лисаченко А.А.* // Хим. физика. 1992. Т. 10. № 3. С. 484.
- [13] *Вдовенко Н.Ф., Кузнецов В.Н., Лисаченко А.А.* // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 4. С. 627.

НИИ физики Санкт-Петербургского
государственного университета

Поступило в Редакцию
24 апреля 1995 г.