

XPS analiza nanopraha ZnO dopiranog gvoždem

MIRJANA M. MEDIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

NENAD K. BUNDALESKI, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

BOJANA M. PASKAŠ MAMULA, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

BOJANA R. KUZMANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

BRANKO Z. MATOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

ORLANDO M. N. D. TEODORO, Universidade Nova de Lisboa,

CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Portugal

IVANA M. RADISAVLJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.017/.018:543.428

U radu su predstavljene rezultati istraživanja nanopraha ZnO dopiranog gvoždem, metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS). Analizom XPS spektara je potvrđeno prisustvo svih sastavnih elemenata na površini uzorka. Stehiometrijski sastav površine je određen kvantitativnom analizom uz tumačenje mogućih uticaja nehomogenog naelektrisanja površine i prisustva površinskih nečistoća.

Ključne reči: poluprovodnici, primese, oksidaciono stanje, XPS

1. UVOD

Poluprovodnici dopirani magnetnim primesama (polumagnetni poluprovodnici) su relativno nova klasa materijala. Odlikuju se specifičnim električnim, magnetnim i optičkim svojstvima, koja ih čine interesantnim za mnoge tehničke primene. U klasi širokozonskih poluprovodnika tipa II–VI, ZnO je prepoznat kao potencijalno važan materijal za primene u spintronici, s obzirom na to da ispoljava feromagnetizam na sobnoj temperaturi kada se dopira nekom od magnetnih primesa [1]. Međutim, eksperimentalna zapažanja su vrlo često oprečna, a uzrok i poreklo magnetizma na atomskom nivou u ovim materijalima još uvek nisu dovoljno proučeni i predmet su intenzivne debate [1–3]. Pretpostavlja se da strukturni defekti (vakancije, intersticije) [1] kao i postojanje magnetnih jona u sta-

njima sa mešanom valencom [2, 3] imaju važnu ulogu u pojavi feromagnetizma u ZnO dopiranom magnetnim primesama. U ovom radu su prikazani rezultati detaljne analize hemijskog sastava površine nanopraha ZnO dopiranog gvoždem, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, i identifikacije hemijskih veza sastavnih elemenata, korišćenjem rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS).

U okviru ranijih istraživanja [4] uzorak $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ je ispitivan metodama XRD (X-ray diffraction), XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism), VSM (Vibrating Sample Magnetometry), a takođe su urađeni i proračuni elektronske strukture.

2. METODA RENDGENSKE FOTOLEKTRONSKE SPEKTROSKOPIJE (XPS)

XPS je površinski osetljiva metoda zasnovana na fotoelektričnom efektu. Metoda se zasniva na činjenici da su energije veze unutrašnjih elektrona svakog elementa periodnog sistema jedinstvene, pa se metoda koristi za njihovu neposrednu identifikaciju. Relativna koncentracija elemenata u ispitivanom uzorku se može

Adresa autora: Mirjana Medić, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, P. Fah 552

Rad primljen: 21.11.2014.

Rad prihvaćen: 06.02.2015.

odrediti na osnovu relativnog odnosa intenziteta XPS linija u fotoelektronskom spektru. Budući da je tačan položaj XPS linija uslovljen prirodom hemijskih veza (tzv. hemijski pomeraj), XPS se koristi kako za kvalitativnu tako i za kvantitativnu hemijsku karakterizaciju uzorka. Odziv ostalih elektrona u sistemu na prisustvo nastalog jona je poznat kao efekat krajnjeg stanja i uzrok je postojanja dodatnih struktura u spektru, od kojih se neke mogu koristiti u analitičke svrhe. Iako usložnjavaju spektar, ove strukture sadrže dodatnu informaciju o hemijskom stanju atoma i zajedno sa hemijskim pomerajima imaju značajnu ulogu pri XPS karakterizaciji. U fotoelektronskom spektru se pored XPS linija javljaju i linije koje odgovaraju Oževim elektronima. Oževne linije takođe podležu hemijskom pomeraju i mogu se koristiti za određivanje hemijskih veza, ukoliko se odgovarajući pomeraj ne javlja u čistom fotoelektronskom spektru [5].

Prilikom tumačenja XPS spektara na tačnost rezultata može uticati nekoliko faktora. Kada se uzorci analiziraju bez prethodnog čišćenja u vakuumu (jonsko rasprašivanje, odgrevanje...), bitan faktor koji utiče na slabljenje intenziteta svih linija u XPS spektru su gotovo uvek prisutne nečistoće površine. Drugi važan faktor je naelektrisanje (promena potencijala) površine uzorka pri izvođenju eksperimenta sa neprovodnim uzorcima. Promena potencijala površine neprovodnog uzorka, koja dovodi do pomeranja fotoelektronskih linija u XPS spektru, se može uspešno prevazići u slučaju homogeno naelektrisanog uzorka. Imajući u vidu da je ugljenik gotovo uvek prisutan kao nečistoća, C 1s XPS linija se koristi kao referentna, i u odnosu na nju se vrši sistematski pomak svih ostalih XPS linija u spektru ispitivanog uzorka. Međutim, ukoliko je površina uzorka nehomogeno naelektrisana, pored promene položaja javlja se i promena oblika XPS linija u spektru, što drastično otežava hemijsku karakterizaciju. Osim toga, referentna C 1s XPS linija može biti preklapljena nekom mnogo intenzivnijom XPS ili Oževom linijom, zbog čega se ne može koristiti za korekciju efekta naelektrisanja površine.

Analiza uzorka $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ fotoelektronskom spektroskopijom, koja je predstavljena u ovom radu, specifična je upravo po tome što je praćena pojavom svih navedenih otežavajućih faktora. Ovaj rad je primer dobijanja korisnih informacija iz XPS spektara, čak i u slučaju nehomogeno naelektrisanih uzoraka, prekrivenih slojem nečistoća.

3. EKSPERIMENTALNI RAD

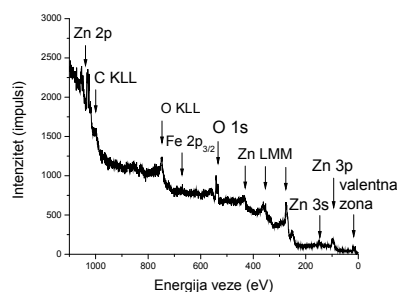
Sinteza uzorka, nanopraha ZnO dopiranog katjonima gvožđa u udelu od 5 at.%, izvršena je glicin nitratnim postupkom. Polazne supstance korišćene za

sintezu su glicin, cink nitrat heksahidrat (Alfa Aesar GmbH, Nemačka) i gvožđe nitrat heksahidrat (Alfa Aesar GmbH, Nemačka). Potrebne količine ovih supstanci, određene u skladu sa željenim stehiometrijskim sastavom uzorka, rastvorene su u maloj količini destilovane vode. Kao reaktor je korišćen sud od nerđajućeg čelika u kome je rastvor zagrevan u peći za žarenje do sagorevanja uzorka, na temperaturi oko 450°C. Nakon sagorevanja dobijen je uzorak u obliku praha, koji je zatim dodatno zagrevan do 600°C i na ovoj temperaturi je žaren u vazduhu četiri sata.

XPS merenja su izvršena na VSW XPS sistemu sa Class 100 energijskim analizatorom u okviru eksperimentalnog sistema koncipiranog za karakterizaciju površina [6]. Uzorak u formi praha je utisnut u foliju od indijuma kako bi se obezbedio električni kontakt i mehanička potpora. Fotoelektroni su pobuđivani nemonohromatskim zračenjem Mg K α linije (energije 1253,6 eV), a uzorak je analiziran bez prethodnog čišćenja. Za kalibraciju energijske ose su korišćeni monokristalni uzorak Ag(110) i polikristalni uzorak Au visoke čistoće. Energijska osa je kalibrisana na položaje maksimuma Ag 3d_{5/2} (energija veze 368,22 eV) i Au 4f_{7/2} (energija veze 83,96 eV). Pregledni spektar je sniman sa energijom prolaza od 44 eV, korakom od 0,5 eV i vremenom akvizicije od 0,5 s po kanalu. Detaljni spektri glavnih linija cinka, kiseonika i gvožđa su snimani sa energijom prolaza od 22 eV, korakom od 0,1 eV i vremenom akvizicije od 4 s po kanalu (cink i kiseonik), odnosno 16 s po kanalu u slučaju linije gvožđa.

4. REZULTATI

Na slici 1 je prikazan pregledni XPS spektar $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$. Karakteristične linije cinka, kiseonika, gvožđa i ugljenika su označene strelicama. Zbog preklapanja Oževne Zn L₃M_{4,5}M_{4,5} linije sa ugljenikovom 1s XPS linijom koja se očekuje na 284,8 eV [7], prilikom ove analize za korekciju efekta naelektrisanja, C 1s linija nije mogla biti korišćena kao referentna.



Slika 1 – Fotoelektronski spektar $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$. Strelicama su označene karakteristične XPS i Oževne linije kiseonika, cinka, ugljenika, gvožđa, kao i valentna zona

Detaljna karakterizacija uzorka sprovedena je na osnovu analize XPS linija Zn 2p_{3/2}, O 1s, Zn 3p i Fe 2p_{3/2} kao i Ožeove linije Zn L₃M₄₅M₄₅. Cink je u uzorku prisutan ili kao metal (E_b = 1021,6 eV [8]) ili u oksidacionom stanju +2 (E_b = 1021,0 eV [8]). XPS linija Zn 2p_{3/2} nije posebno osetljiva na hemijske veze [8], tako da je postojanje struktura A, B i C (vidi sliku 2), međusobno razdvojenih po 3 eV i više, isključivo posledica neuniformnog potencijala površine analiziranog uzorka. Slična struktura u formi tri doprinosa (vidi sliku 3) uočljiva je i u slučaju O 1s linije, kao i kod drugih intenzivnijih linija u spektru. Slabo izražena Fe 2p linija ukazuje na očekivano malu koncentraciju gvožđa u uzorku, a može biti i posledica njene velike prirodne širine [9]. Snimanjem sa visokom rezolucijom i dužim vremenom akvizicije, dobijen je detaljan spektar koji potvrđuje prisustvo gvožđa na površini uzorka.

Stehiometrijski sastav uzorka je određen na osnovu intenziteta linija Zn 2p_{3/2}, O 1s i Fe 2p_{3/2} primenom odgovarajućih faktora osetljivosti [10], adekvatnih za korišćeni uređaj. Prema ovoj analizi, uzorak sadrži 75,5 % kiseonika, 19,6 % cinka i 4,9 % gvožđa. Znatna količina kiseonika u uzorku koji nije prisutan u vidu oksida cinka ili gvožđa se može objasniti ako se uzmu u obzir sledeća dva efekta:

A. kiseonik sa ugljenikom na površini može da gradi različite funkcionalne grupe ugljovodonika kao što su aldehidi, karboksilne kiseline, estri itd., a moguće je i prisustvo kiseonika vezanog u vodi;

B. zbog prisustva nečistoća na površini, dolazi do slabljenja intenziteta signala uzorka koje se opisuje izrazom $I_m = I_0 \cdot \exp(-d/\lambda)$. I_0 je signal sa čistog uzorka, a d debljina sloja nečistoća. Dužina atenuacije (λ) zavisi od vrste nečistoća i opada sa smanjenjem kinetičke energije fotoelektrona. Kinetička energija Zn 2p_{3/2} fotoelektrona je manja od kinetičke energije O 1s fotoelektrona, tako da će slabljenje Zn 2p_{3/2} signala biti više izraženo od slabljenja O 1s signala. Za kvantitativno određivanje slabljenja izmerenog signala potrebno je poznavati prirodu i debljinu sloja nečistoća.

U daljem toku kvantitativne analize sastava površine ispitivanog uzorka, Zn 2p_{3/2} i Zn 3p linije (vidi sliku 1) su odabrane kao reprezentativne. Odnos intenziteta ovih linija $I_0(\text{Zn } 2p_{3/2})/I_0(\text{Zn } 3p)$ jednak je odnosu odgovarajućih faktora osetljivosti $RSF(\text{Zn } 2p_{3/2})/RSF(\text{Zn } 3p)$ pod pretpostavkom da je uzorak homogen po dubini (informaciona dubina metode ne prelazi 5 nm).

Odstupanje odnosa intenziteta od očekivanog potiče od sloja nečistoća, čija se debljina može odrediti upravo na osnovu odnosa intenziteta ovih linija. Kada je uzorak prekriven slojem nečistoća debljine d , ovaj odnos će biti $I_m(\text{Zn } 2p_{3/2})/I_m(\text{Zn } 3p) = I_0(\text{Zn } 2p_{3/2})/I_0(\text{Zn } 3p) \cdot \exp(-d/\lambda)$, gde je $A_T(I) = \exp(-d/\lambda(I))$. Lako se može pokazati da je:

$3p) \cdot A_T(\text{Zn } 2p_{3/2})/A_T(\text{Zn } 3p)$, gde je $A_T(I) = \exp(-d/\lambda(I))$. Lako se može pokazati da je:

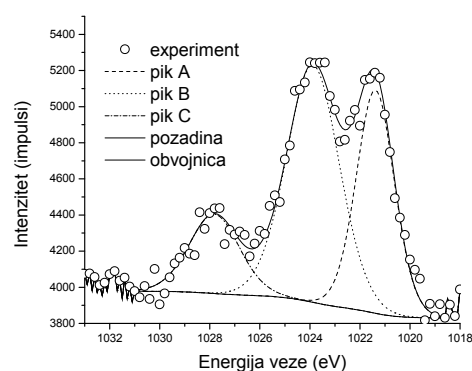
$$d = \frac{\ln \frac{I_m \text{ Zn } 2p_{3/2} / I_m \text{ Zn } 3p}{RSF \text{ Zn } 2p_{3/2} / RSF \text{ Zn } 3p}}{\frac{1}{\lambda \text{ Zn } 3p} - \frac{1}{\lambda \text{ Zn } 2p_{3/2}}} \quad (1)$$

Atenuaciona dužina λ je određena za različite vrednosti kinetičke energije kao srednja dužina slobodnog puta neelastično rasejanih elektrona [11], procenjena na osnovu TPP-2M formule [12], uz poznat sastav sloja nečistoća. Nečistoće najčešće odgovaraju zasićenim ugljovodicima, zbog čega je za modelovanje korišćen parafin. Primenom izraza (1) dobijena je debljina sloja ugljovodonika od oko 1,55 nm. Atenuaciona dužina za linije od interesa kao i sastav uzorka (pod pretpostavkom da kiseonik, cink i gvožđe ne ulaze u sastav sloja nečistoća) dati su u Tabeli 1. Višak kiseonika u odnosu na očekivane vrednosti, ukazuje na moguće prisustvo kiseonika u sloju nečistoća.

Tabela 1. Izračunavanje stvarnog sastava uzorka

Element	O	Zn	Fe
E _k (eV)	714	530	223
λ (nm)	1,44	0,81	1,24
A _T	0,54	0,24	0,45
Sastav (%)	62,9	32,8	4,3

Određivanje hemijskih veza XPS metodom je praktično nemoguće u slučaju nehomogeno naelektrisanog uzorka. Poznato je da Zn 2p_{3/2} linija ima veoma mali hemijski pomeraj, tako da je njena struktura (vidi sliku 2) isključivo posledica nehomogenog naelektrisanja.



Slika 2 – XPS spektar Zn 2p_{3/2} linije i fit na tri doprinosa (A, B i C) koji su posledica nehomogenog naelektrisanja površine

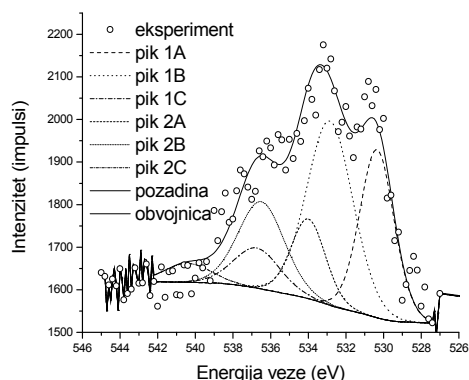
Zbog toga će i sve ostale XPS i Ožeove linije malih poluširina imati istu strukturu. Drugim rečima, svaka hemijska faza će biti predstavljena pikovima A, B i C sa relativnim položajima, intenzitetima i poluširinama

kao i u slučaju Zn 2p_{3/2} linije. Rezultati dekonvolucije Zn 2p_{3/2} linije na ova tri doprinosa predstavljeni su na slici 2 i u Tabeli 2. Apsolutni energijski pomeraj ovih linija usled efekta naelektrisanja površine se može odrediti na osnovu modifikovanog Ožeovog parametra za Zn 2p_{3/2} XPS i Zn L₃M₄₅M₄₅ Ožeovu liniju.

Zn L₃M₄₅M₄₅ Ožeova linija ima strukturu sličnu Zn 2p_{3/2} XPS liniji. Modifikovani Ožeov parameter je određen na osnovu položaja pika A Zn 2p_{3/2} XPS linije i strukture sa najvećom kinetičkom energijom Zn L₃M₄₅M₄₅ Ožeove linije. Modifikovani Ožeov parameter u Zn(0) fazi iznosi 2013,8 eV [8], a dobijeni rezultat iznosi 2010,2 eV, što nesumnjivo odgovara ZnO fazi. Razlika između očekivanog položaja Zn 2p_{3/2} linije u ZnO i pika A je 0,4 eV usled naelektrisanja površine. Ovim su upotpunjeni podaci neophodni za fitovanje O 1s linije.

Tabela 2. Struktura Zn 2p_{3/2} linije.

Pik	Pozicija (eV)	Rel. int. (%)	Poluširina (eV)	E ₁ - E _A (eV)	A _i /A _A
A	1021,4	34	1,8	0	1
B	1023,9	50,1	2,5	2,5	1,47
C	1027,8	15,9	2,4	6,4	0,47

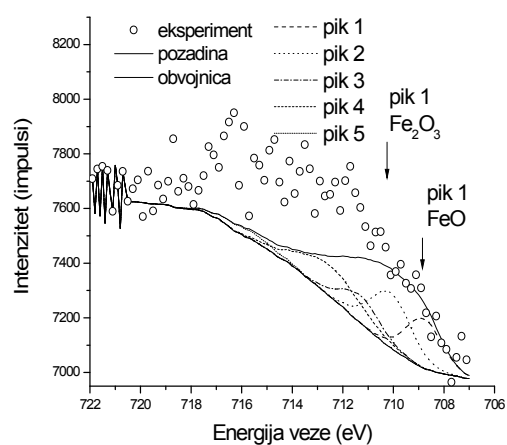


Slika 3 – XPS spekter O 1s linije i njegov fit na dve hemijske faze

Na slici 3 je prikazan fit O 1s linije sa 6 pikova, što odgovara postojanju dva doprinosa. Relativni položaji i intenziteti pikova definisani su u Tabeli 2. Poluširine pikova 1A, 1B i 1C, i pikova 2A, 2B i 2C su prilikom fitovanja fiksirane. Ova dva doprinosa daju veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatom. Interpretacija doprinosa je izvršena na osnovu položaja pikova 1A i 2A, pomerenih za 0,4 eV prema višim energijama. Nakon uvođenja ovih korekcija, pikovi 1A i 2A su na pozicijama 529,95 eV i 533,9 eV, respektivno. Položaj pika 1A odgovara ZnO fazi na 529,8 eV [8], kao i FeO fazi na 529,96 eV [13]. Položaj pika 2A je tipičan za H₂O [6], što je u skladu sa ranijim tumačenjem izmerenog visokog sadržaja kiseonika u

uzorku. Na osnovu relativnih intenziteta pikova 1A i 2A zaključeno je da je 67,5 % kiseonika vezano u formi oksida metala, dok je ostatak vezan kao voda. Na osnovu tabele 1, a ako se zanemari doprinos vode, u sastav uzorka ulazi 53,4 % kiseonika, 41,2 % cinka i 5,4 % gvožđa. Višak kiseonika je moguća posledica postojanja organskog ugljenika ili Fe₂O₃ faze (O 1s je na 529,9 eV [13]).

Na slici 4 je prikazan XPS spekter Fe 2p_{3/2} linije, zajedno sa očekivanim oblikom ove linije za FeO [13]. Pomeranje eksperimentalnog spektra ka većim energijama veze usled efekta naelektrisanja jasno je uočljivo.



Slika 4 – XPS spekter Fe 2p_{3/2} linije i njegovo poređenje sa očekivanim oblikom Fe 2p_{3/2} linije u slučaju FeO faze

Pik 1 u okviru fita je doprinos sa najmanjom energijom veze, koji je poslužio za proveru prisustva različitih faza. U slučaju FeO faze, ovaj doprinos treba da bude na oko 708,4 eV [13], odnosno 708,8 eV ako se uzme u obzir pomak usled efekta naelektrisanja. Odgovarajuće vrednosti za Fe₂O₃ fazu su 709,8 eV [13], odnosno 710,2 eV posle korekcije.

Na osnovu odnosa površina ispod fitovane linije i eksperimentalne linije, kao i položaja pikova, zaključujemo da je FeO faza dominantna, ali postojanje male količine Fe₂O₃ faze time nije u potpunosti isključeno. Oksidaciono stanje gvožđa +2 je bilo i očekivano, ako se ima u vidu da gvožđe zamenjuje atome cinka u ZnO [14].

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu XPS analize površine uzorka Zn_{0,95}Fe_{0,05}O mogu se izvesti sledeći zaključci:

- na površini uzorka su identifikovani kiseonik, cink i gvožđe, a sam uzorak je neprovodan i sklon nehomogenom naelektrisanju usled ozračivanja X-zračenjem;

- kada se ukloni uticaj nečistoća površine u formi adsorbovanih ugljovodonika, stehiometrijski odnos je: 62,9 % kiseonika, 32,8 % cinka i 4,3 % kiseonika;
- 67,5% kiseonika je vezano kao oksid cinka i gvožđa, dok je ostatak vrlo verovatno prisutan kao voda;
- kada se ukloni doprinos vode, stehiometrijski odnos postaje: 53,4 % kiseonika, 41,2 % cinka i 5,4 % gvožđa, a moguće male količine kiseonika u formi oksidovanih ugljovodonika u sloju nečistoća bi procenjeni stehiometrijski odnos učinile još verodostojnijim;
- cink je vezan u ZnO u oksidacionom stanju +2;
- gvožđe se javlja u oksidacionom stanju +2, ali se ne isključuje i postojanje manje količine u oksidacionom stanju +3.

6. ZAHVALNICA

Rad je rezultat bilateralne saradnje između Republike Srbije i Republike Portugal i finansijski je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta III45012, Programa naučno-tehnološke saradnje Republike Srbije i Republike Portugal pod brojem 451-03-02328/2012-14/03 i Projekta portugalske donacije istraživanjima Pesta-OE /FIS/UI0068/2011.

LITERATURA

- [1] Wang Q., Sun Q., Jena P., Kawazoe Y., Phys. Rev. B, 79, p. 115407(1-13), 2009.
- [2] Karmakar D., Mandal S. K., Kadam R. M., Paulose P. L., Rajarajan A.K., Nath T. K., Das A. K., Dasgupta I., Das G. P., Phys. Rev. B, 75, p. 144404(1-14), 2007.
- [3] Kataoka T., Kobayashi M., Sakamoto Y. et al., J. Appl. Phys., 107, p. 033718(1-7), 2010.
- [4] Novaković N., Radisavljević I., Paskaš Mamula B., Medić M., Matović B., Paunović N., Ivanović N., 4th International Conference, Radiation interaction with material and its use in technologies, Book of Abstracts, p. 209-212, 2012.
- [5] Eberhardt W., Applications of Synchrotron Radiation, Springer Series in Surface Sciences, 1995.
- [6] Teodoro O. M. N. D., Silva J. M. A. C., Moutinho A. M. C., Vacuum 46, p. 1205-1209, 1995.
- [7] Payne B. P., Biesinger M. C., McIntyre N. S., J. El. Spec. Rel. Phen., 175, p. 55-65, 2009.
- [8] Biesinger M. C., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R.St.C., Appl. Surf. Sci., 257, p. 887-898, 2010.
- [9] De Groot F., Coordin. Chem. Rev., 249, p. 31-63, 2005.
- [10] Wagner C. D., Davis L. E., Zeller M. W., Taylor J. A., Raymond R.M., Gale L.H., SIA Surf. Interface Anal., 3, p. 211-225, 1981.
- [11] Jablonski A., Power C. J., J. Elec. Spec. Relat. Phenom. 100, p. 137-160, 1999.
- [12] Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R., Surf. Interface Anal. 21, p. 165-176, 1994.
- [13] Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St. C., Appl. Surf. Sci. 257, p. 2717-2730, 2011.
- [14] Panigrahy B., Aslam M., Bahadur D., Nanotechnology, 23, p. 115601-115606, 2012.

SUMMARY

XPS ANALYSIS OF FE – DOPED ZNO NANOPOWDER

The paper presents results of investigation of ZnO nanopowder doped with Fe by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS analysis confirmed presence of all constitutive elements at the sample surface. Surface composition was quantitatively determined and interpreted in the light of possible influences, among which the most pronounced effects are inhomogeneous charging of the surface and surface contamination.

Key words: *semiconductors, impurities, oxidation state, XPS*