

Fe/ZnO(0001)界面的同步辐射光电子能谱研究*

王国栋 张 旺 张文华 李宗木 徐法强†

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230029)

(2006年9月7日收到,2006年11月30日收到修改稿)

利用同步辐射光电子能谱研究了 Fe/ZnO 生长模式、界面化学反应和电子结构.结果表明,Fe 在 ZnO(0001)表面以类 SK 模式生长(单层加岛状生长).当沉积约 2 Å 的 Fe 后,生长模式开始从二维层状生长转变成混合模式生长.界面价带谱和 Fe3p 芯能级谱的分析表明,在低覆盖度下,约有一个原子层(约 1.5 Å)的 Fe 被 ZnO(0001)面的外层 O 原子氧化,随着沉积厚度的增加,金属态 Fe 的信号逐渐增强.当吸附了 5.1 Å 的 Fe 时,出现了较强的金属 Fe 的 Fermi 边,说明出现了 Fe 的金属态.此外,在 Fe 原子吸附过程中,样品功函数在 Fe 厚度为 0.2 Å 时达到最小值 4.5 eV,偶极层形成后逐渐稳定在 4.9 eV.

关键词:同步辐射光电子能谱, Fe/ZnO 界面, 生长模式, 功函数

PACC: 7155D, 7320A, 7340N, 7360D

1. 引 言

ZnO 是宽禁带 II-VI 族自激活半导体材料,在室温下的禁带宽度为 3.37 eV^[1].作为第三代半导体材料, ZnO 在光学、电学、声学方面的研究,已取得了很大进展.自二十世纪九十年代以来, ZnO 材料因在磁存储半导体集成器件以及自旋注入器件中潜在的应用价值而在自旋电子学领域受到人们的极大关注^[2-5].其中铁磁性金属(Mn 和 Co)在 ZnO 体相中的掺杂和表面的生长成为研究的热点之一^[6-8].

由于金属在氧化物半导体表面的生长过程中涉及原子扩散、金属间化合物或氧化物形成等复杂界面反应,所以不同的金属在 ZnO 表面的生长方式也存在很大的差异,二维和三维的生长方式都有报道^[9-12].另一方面,尽管人们对金属(Cu, K 等)/ZnO 界面进行了不少的研究,但是磁性金属 Fe/ZnO 界面的研究则很少报道.

本文利用常规和同步辐射光电子能谱(XPS 和 SRPES)原位研究了室温下形成的 Fe/ZnO 界面,较详细的讨论了界面形成机理、Fe 在 ZnO 表面的生长模式,分析了 Fe 和 ZnO 的界面相互作用以及样品功函数的变化.

2. 实 验

同步辐射光电子能谱实验在中国科技大学国家同步辐射实验室表面物理实验站进行.实验站配备了英国 VG 公司的 ARUPS10 型高分辨角分辨光电子能谱仪.其中,分析室配备了双阳极 X 射线源(Mg 靶和 Al 靶)、低能电子衍射(LEED)、半球形角分辨能量分析器以及氦离子枪.生长室配备了晶振膜厚测量仪和高温蒸发炉.光束线能量在 10—200 eV 范围内连续可调.单色器分辨率($E/\Delta E$)在 1000 左右.

ZnO(0001)单晶片从合肥科晶公司购买,尺寸为 8 mm × 5 mm × 1 mm,先用丙酮超声清洗,然后用去离子水清洗,最后用氮气吹干传入样品室.样品表面清洁采用氦离子溅射和 580°C 氧气氛退火循环处理,直到由 XPS 和 SRPES 价带谱观察不到 C 和其他杂质污染,并可以清晰地看到 ZnO 的 LEED 六方点阵(如图 1 所示).然后在低蒸发速率下逐步沉积金属 Fe,并在不同厚度下采集价带和芯能级光电子谱. XPS 采用 Mg 靶的 K α (1253.6 eV)射线源,通过能为 50 eV. SRPES 实验中采用 28 eV 光子能量激发价带和 Zn3d, 180 eV 的光子能量激发 Fe3p.

* 国家自然科学基金(批准号:10505019)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

金属 Fe 的蒸发采用德国 CREATEC 公司生产的 THC -40-10-SH 型高温蒸发源,温度控制精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,高纯度的金属 Fe(99.99%)在蒸发前充分除气,在蒸发过程中,真空优于 $2.66 \times 10^{-7}\text{Pa}$,利用晶振膜厚测量仪测定 1430°C 时的蒸发速率为 $1.3 \text{ \AA}/\text{min}$.整个生长过程中,ZnO 衬底的温度保持在室温.

面,当吸附 2 \AA 的 Fe 时,实验曲线出现了拐点, 2 \AA 之后,Fe 薄膜开始以混合模式生长.原子力显微镜(AFM)图(文中未给出)观察到吸附了 30 \AA 的 Fe 的样品表面为岛状结构,说明此时存在二维和三维共生长.所以,总体来看 Fe 在极性 ZnO(0001)面是一种类 SK 模式生长.这与 Yoshihara 等人报道的 Cu 在 ZnO(0001)表面的生长模式是一致的^[13].



图 1 经过氩刻退火循环处理后得到的清洁 ZnO(0001)面的 LEED 图($E_p = 146 \text{ eV}$)

3. 结果与讨论

3.1. Fe/ZnO(0001)的生长模式

金属在 ZnO(0001)氧极性面的生长模式以碱金属(Na,K)和贵金属(Cu,Ag)研究的较为广泛^[9-12],大都采用低能离子散射的方法^[13,14],而利用光电子能谱的方法研究铁磁性金属 Fe/ZnO 界面生长的则少见报道.

通常利用衬底的光电子能谱信号强度随表面 Fe 薄膜厚度的衰减情况可以确定表面 Fe 薄膜的生长模式^[15].图 2(a)是 Fe 沉积过程中 Zn3d 芯能级的 SRPES 谱,从图中可以看出,除了 Zn3d 的位置发生了明显的变化外(这一点将在下一部分讨论),Zn3d 峰面积强度随 Fe 膜的沉积迅速衰减.图 2(b)是 Zn3d 峰面积强度比值 I_s/I_0 (相对于清洁 ZnO 表面)随 Fe 膜厚度的变化,从图中分析可知 Fe 在极性 ZnO(0001)面是类 SK 模式生长(单层加岛状生长).吸附约 2 \AA 的 Fe 前,Fe 薄膜的生长模式很接近二维生长方式,相当于 1 个 Fe 原子单层覆盖了 ZnO 表

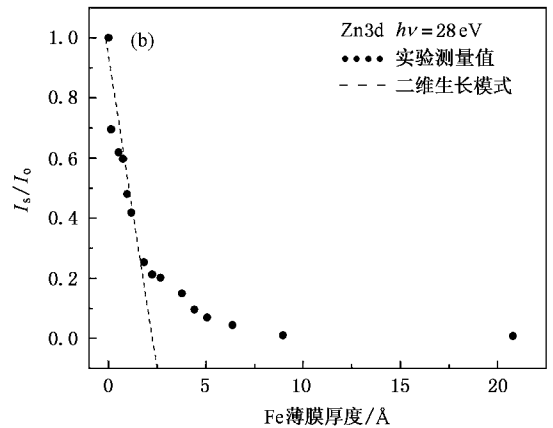
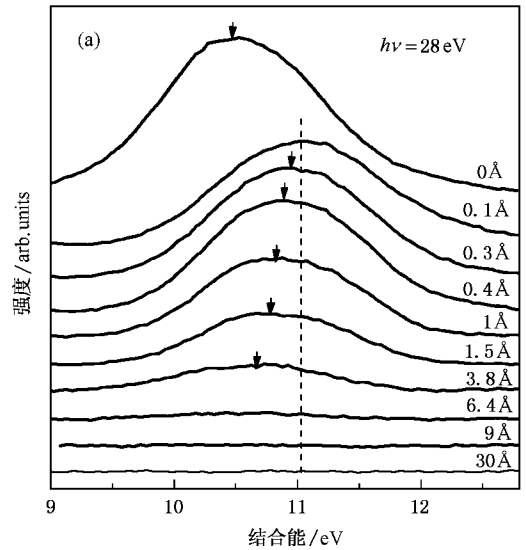


图 2 (a)不同铁膜厚度时 ZnO 的 Zn3d 芯能级的 SRPES (b)Zn3d 芯能级峰面积强度比值(I_s/I_0)随 Fe 膜厚度变化的曲线。 I_0 是清洁 ZnO 表面 Zn3d 峰面积, I_s 是吸附 Fe 后 Zn3d 峰面积.实点是实验值,虚线是理论二维生长趋势

3.2. 界面电子结构和化学作用

图 3(a)是不同铁膜厚度时表面价带的变化.在清洁表面的 ZnO(0001)价带谱中,可以发现 Fermi 能级以下 4.5 eV 和 7.5 eV 处有 2 个峰,分别对应由 Zn4s 和 O2p 原子轨道杂化引起的表面态^[16,17].在 Fe 原子逐渐沉积过程中,由 Fe3d 电子导致的带隙态逐

渐增强,在沉积了 5.1 \AA 的 Fe 时, Fermi 能级已经变得很清晰,说明此时已经出现 Fe 的金属相.

在整个沉积过程中, Fe3p 谱发生了明显的变化,如图 3(b) 所示. 在沉积了约 1 \AA 的 Fe 的初始阶段, Fe3p 的峰位置在 56 eV , 完全是氧化态的 Fe^{2+} . 随着 Fe 沉积厚度的增加, Fe^{2+} 峰的强度逐渐减弱至消失,而在 53.6 eV 的位置出现了金属态 Fe^0 的峰,其强度逐渐加强. 另外值得注意的是在沉积过程中, 51 eV 的位置处有一个峰,且在 1.5 \AA 的 Fe 沉积以后该峰的强度基本保持不变,可以归属为 Fe 的表面态 Fe^s , 由于 Fe^s 局限于样品表面,只与最外层的 Fe 原子结构相关^[18],所以在形成 1 个 Fe 原子层后,其强

度和位置不再发生明显变化.

Fe3p 谱及其解迭后的分谱同时示于图 3(b) 中. 根据每个分谱中 Fe^{2+} 峰面积的相对强度,我们发现在吸附了约 1 \AA 的 Fe 时, Fe 原子都被氧化成 Fe^{2+} , 而在吸附了约 2 \AA 的 Fe 时, Fe^{2+} 峰面积达到最大值. 随后其强度开始减弱,在沉积了 5.1 \AA 的 Fe 薄膜以后,几乎观察不到 Fe^{2+} 的信号. 由此可以估算 Fe 在沉积过程中被氧化的厚度^[19]. 从图 3(c) 可知,最初吸附的 2 \AA 的 Fe 薄膜只有约 1.5 \AA 被氧化,随后 Fe 原子的吸附也没有导致氧化层厚度的增加. 可见 Fe 与衬底的相互作用并不强,仅发生在吸附的约 1 个原子层中.

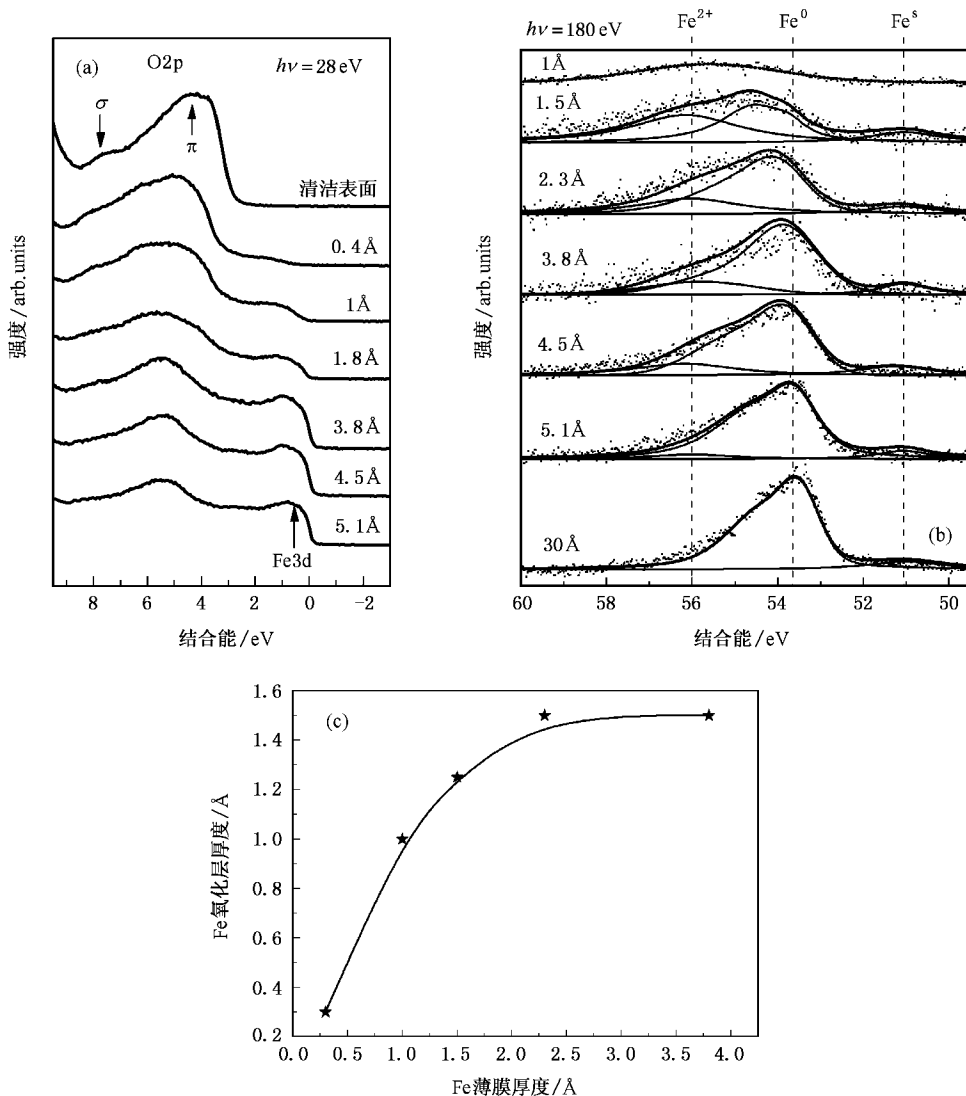


图 3 不同铁膜厚度时 (a) 价带谱的变化 (b) Fe3p 芯能级的变化, Fe^{2+} , Fe^0 , Fe^s 分别对应氧化态、金属态、表面态 (c) Fe 氧化层厚度的变化曲线. 吸附 1 \AA Fe 原子时完全生成 Fe^{2+} , 其峰面积为 I_0 . 其他厚度下 Fe^{2+} 峰面积与 I_0 的比值来确定氧化层厚度

3.3. 样品表面功函数的变化

图 4(a) 是样品加了 -7 eV 偏压时清洁 ZnO 的价带谱, 根据功函数的计算公式 $W_{\text{work-function}} = h\nu - (E_{\text{F}} - E_{\text{cutoff}})^{201}$, 测得的 ZnO 样品的功函数是 $W_{\text{work-function}} = 28 - (29 - 6.1) = 5.1\text{ eV}$, 接近以前文献报道的 $5.2\text{ eV}^{[21]}$.

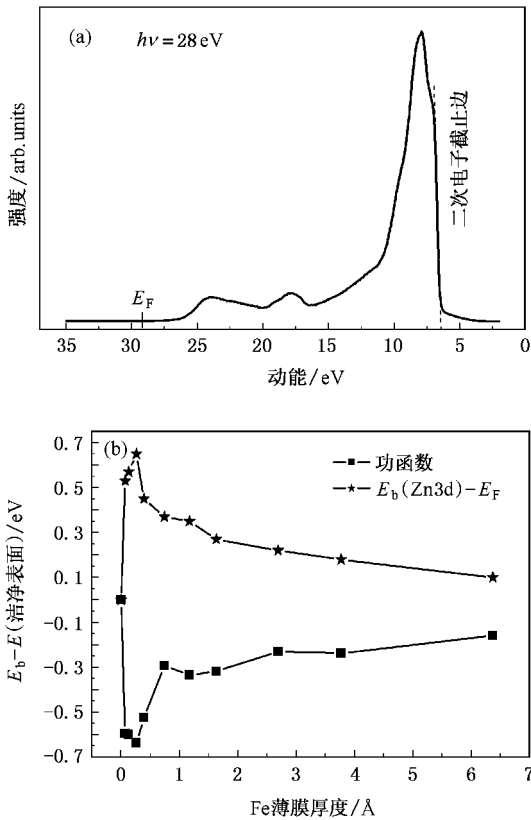


图 4 (a) 加 -7 eV 偏压时清洁 ZnO(0001) 表面的价带谱 (b) 不同铁薄膜厚度时样品功函数和衬底 Zn3d 芯能级结合能变化曲线

Fe 薄膜的沉积过程中, 我们发现样品功函数和 Zn3d 的位置都在不断的变化. 依据图 2(a) 做 Zn3d 芯能级的位置随 Fe 覆盖度的变化曲线, 以及根据二次边能量位置计算得到的不同金属沉积厚度时样品

功函数的变化示于图 4(b). 从图 4(b) 中可以发现, 样品功函数呈现先下降后升高的趋势. 在初期生长过程中急剧下降, 吸附了 0.2 \AA 的 Fe 的功函数与洁净 ZnO 的功函数相比下降了 0.6 eV , 达到 $5.1 - 0.6 = 4.5\text{ eV}$; 在吸附了约 3 \AA 的 Fe 以后, 相对于纯净的 ZnO 来说下降了 0.2 eV 并趋于稳定, 为 $5.1 - 0.2 = 4.9\text{ eV}$. 通常样品表面功函数的变化与表面结构的变化密切相关^[22]. 对于 Fe/ZnO(0001) 体系来说, 第一次变化表明新沉积的 Fe 原子电负性低, 电荷从金属 Fe 转移到衬底上, 样品功函数减小. 第二次变化是由于随着 Fe 沉积量的增加, 在 ZnO 表面逐渐形成了 $\delta^+ \text{Fe}-\delta^- \text{O}$ 偶极层, 偶极效应降低了表面电子的电离电位, 即增加了样品功函数. 这种功函数的变化与其他金属/氧化物界面体系的变化非常相似^[14, 20]. 图 4(b) 中 Zn3d 结合能位置变化的大小和趋势恰与样品功函数的变化相对应, 在吸附了 0.2 \AA 的 Fe 时 Zn3d 结合能迅速向高结合能方向移动了约 0.6 eV , 随后又减少了 0.4 eV .

4. 结 论

利用 SRPES 研究了 Fe/ZnO(0001) 体系初始阶段的生长模式、界面电子结构以及样品功函数的变化. 基于以上分析, 可以得出以下结论:

(1) 室温下, Fe 在 ZnO(0001) 氧极性面的生长模式是类 SK 模式.

(2) 室温下, 吸附的 Fe 原子并没有与 ZnO 发生置换反应, 但在低覆盖度下, 约有 1 ML (约 1.5 \AA) 的 Fe 吸附层被极性面的 O 原子氧化成 Fe^{2+} , 随着 Fe 薄膜的进一步沉积, 金属态 Fe 的厚度逐渐增加, 并在 5.1 \AA 时形成了清晰的金属态 Fermi 边.

(3) 铁薄膜沉积过程中样品功函数发生了相应的变化, 表明样品表面偶极层的形成对样品表面电势产生了影响. 功函数在沉积了约 0.2 \AA 的 Fe 薄膜时达到最小值 4.5 eV , 偶极层形成后逐渐稳定在 4.9 eV .

- [1] Michael H H, Samuel M, Henning F, Hao Q Y, Yi Y W, Hannes K, Eicke W, Richard R, Yang D Y 2001 *Science* **292** 1897
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [3] Dietl T 2002 *Semi. Sci. Technol.* **17** 377
- [4] Liu C, Yun F, Morkoc H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 555

- [5] Sato K, Katayama Y H 2001 *Phys. E* **10** 251
- [6] Potzger K, Zhou S Q, Reuther H, Mocklich A, Eichhorn F, Schell N, Skorupa W, Helm M, Fassbender J, Herrmannsdorfer T, Papageorgiou T P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052508
- [7] Darshan C K, Ogale S B, Lofland S E, Dhar S, Metting C J, Shinde S R, Ma Z, Varughese B, Ramanujachary K V, Riba L S, Venka-

- tesan T 2004 *Nature Mater.* **3** 709
- [8] Garca M A , Ruizonzalez M L , Quesada A *et al* 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 217206
- [9] Petrie W T ,Vohs J M 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 8098
- [10] Gaebler W , Jacobi K ,Ranke W 1978 *Surf. Sci.* **75** 355
- [11] Jacobs H , Mokwa W , Kohl D ,Heiland G 1985 *Surf. Sci.* **160** 217
- [12] Roberts S ,Gorte R J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 5337.
- [13] Yoshihara J , Campbell J M ,Campbell C T 1998 *Surf. Sci.* **406** 235
- [14] Emst K H , Ludviksson A , Zhang R , Yoshihara J ,Campbell C T 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13782
- [15] Nakajima N , Kato H , Okazaki T , Sakisaka Y 2004 *Surf. Sci.* **561** 79
- [16] Copel W , Pollmann J , Ivanov I ,Reihl B 1982 *Phys. Rev. B* **26** 3144
- [17] Girard R T , Tjemberg O , Chiaia G , Soderholm S , Karlsson U O , Wigren C , Nylen H ,Lindau I 1997 *Surf. Sci.* **373** 409
- [18] Arranz A , Perez-Dieste V ,Palacio C 2002 *Surf. Sci.* **521** 77
- [19] Benedetti S , Luches P , Liberati M , Valeri S 2004 *Surf. Sci.* **572** L348
- [20] See A K ,Bartynski R A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12064
- [21] Bai X D , Wang E G ,Gao P X ,Wang Z L 2003 *Nano Letters* **114** 73
- [22] Jia J F , Dong G C , Wang L L , Ma X C , Xue Q K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1523 (in Chinese)[贾金峰、董国材、王立莉、马旭村、薛其坤 2005 物理学报 **54** 1523]

Synchrotron radiation photoemission studies on Fe/ZnO(000 $\bar{1}$) interface *

Wang Guo-Dong Zhang Wang Zhang Wen-Hua Li Zong-Mu Xu Fa-Qiang[†]

(National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China)

(Received 7 September 2006 ; revised manuscript received 30 November 2006)

Abstract

The growth , interfacial reaction , and electronic structure of Fe on ZnO(000 $\bar{1}$) surface were studied using synchrotron radiation photoemission spectroscopy(SRPES). It was found that Fe layer grows in a way similar to the Stranski-Krastanov mode at room temperature. After $\sim 2 \text{ \AA}$ Fe deposited on the surface , the growth mode changes from the layer-by-layer to a mixed mode. At low coverage , about one monolayer of iron(ca. 1.5 \AA) is oxidized by the outer oxygen atoms on ZnO(000 $\bar{1}$) surface. Analysis of the valence band and the Fe3p photoemission spectra indicated that below 2 \AA coverage , Fe²⁺ species exists at the Fe/ZnO interface , followed by the formation of a metallic iron overlayer. A sharp Fermi edge appears at 5.1 \AA coverage , indicating the formation of the bulk metallic Fe film. Furthermore , work-function of the sample decreases to a minimum of 4.5 eV at 0.2 \AA Fe , then goes to 4.9 eV with the formation of a dipole layer at the interface.

Keywords : synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES) , Fe/ZnO interface , growth mode , work function

PACC : 7155D , 7320A , 7340N , 7360D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10505019).

[†] Corresponding author. E-mail :fqxu@ustc.edu.cn