# Mn/PbTe(111)界面行为的光电子能谱研究\*

吴海飞 张寒洁 廖 清 陆 豪 斯剑霄 李海洋 鲍世宁 吴惠祯 何丕模\*

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2008年4月14日收到2008年7月31日收到修改稿)

利用 X 光电子能谱(XPS)对 Mn 在 PbT(111)表面上沉积生长的界面性质进行了研究,研究表明 Mn 的沉积使 衬底发生了原子尺度上的突变及金属/半导体界面的形成,从 X 光电子能谱的芯态能级峰来看,随着 Mn 膜的沉积 Pb 4f 峰的低结合能端出现了金属 Pb 的特征新峰,而 Te 3d 峰的高结合能端却出现了 MnTe 特征新峰,且随着 Mn 膜 厚度的增加这些新峰变得越来越明显,当 Mn 膜厚度超过 7 MI(monolayer)(即超过 Pb,Te 的探测深度)时,衬底信号 峰完全消失,只剩下金属 Pb 和 MnTe 的芯态能级峰. Mn 膜厚度继续增加时,金属 Pb 芯态能级峰的峰强在误差范围 内基本保持不变,而具有 MnTe 特性的 Te 的芯态能级峰峰强呈明显下降趋势,当膜厚为 102 ML 时,几乎已经探测不 到 Te 的芯态峰,而金属 Pb 的芯态峰却仍然较强.由此可以推测随着金属 Mn 膜的沉积,衬底原子 Pb 和 Te 均向金属 层发生了不同程度的偏析.偏析的 Te 以 MnTe 化合物的形式被束缚在 Mn 金属生长层中,而偏析的 Pb 则以金属 Pb 的形式漂浮在 Mn 生长层的最表面.

关键词:PbTe半导体,界面形成,光电子能谱,偏析 PACC:8160C,6800,7360P

## 1.引 言

由于铁磁材料/半导体异质结在器件的自旋注 入以及半导体极化电流的自旋分析等方面的应 用<sup>[1-3]</sup>,使此体系受到了人们的广泛关注.它们的电 学和磁学特性主要依赖于金属/半导体的界面性质, 界面的特性甚至可以影响器件的磁输运性质<sup>[4-6]</sup>. 特别是金属/半导体界面在铁磁材料/半导体/铁磁材 料系统中还起着自旋滤波器及决定隧道磁阻功效的 重要角色.为了改善器件的特性,有必要从理论和实 验研究两个方面深入探索和认识铁磁材料半导体界 面的形成过程、相互作用及其电子特性等.

目前涉及铁磁材料/ II — \[ 族、III — \ 族半导体 界面性质的研究工作已有很多,如 Fe/GaAs, Fe/ ZnSe<sup>[7-10]</sup>, Co/GaAs(110)<sup>11]</sup>等.但对  $\| - \|$ 族半导体 与铁磁材料的接触特性却研究得相对较少,特别是 对 Mn/ PbTe(111)异质结的研究到目前为止还没有 文献报道过.PbTe 作为  $\| - \|$ 族半导体的典型具有 与  $\| - \|$ 族、 $\| - \|$ 族半导体截然不同的性质,如它 具有对称的导带和价带结构,在 k 空间 L 点具有四 度简并(忽略自旋)的直接窄带隙(0.31 eV)<sup>121</sup>,此外 它还具有正的带隙温度系数,较高的介电常数,且 它的载流子迁移率比较大,这些特性使它成了中红 外波段(3—30 μm)光探测器和激光二极管的首选材 料<sup>[13,14]</sup>,因而对其与铁磁材料的接触问题的研究具 有十分重要的意义.

早期的研究发现在 PbTe(100)-Ge, PbTe(100)-Al,及 PbTe(100)-In 异质结体系中衬底原子 Pb 与 吸附原子均发生了相互交换,Pb 向生长层偏析,且 在接触界面形成了反型层<sup>[15]</sup>.这表明金属/PbTe 界 面存在原子交换及衬底原子向生长层偏析的现象, 而对于铁磁材料/半导体异质结,金属原子与半导体 衬底原子间的相互作用及衬底原子在金属层中的偏 析都将影响金属/半导体界面的磁学特性,如 As 向 3d 金属层的偏析引起了金属层的磁'中毒'现象<sup>[16]</sup>.

光电子能谱可以探测元素化学环境的变化且对 材料的表面特性非常敏感,因而成为研究表面和界 面特性的有效手段.本文利用 X 光电子能谱(XPS) 对 PbTe(111)表面沉积不同厚度金属 Mr(0.05—102 ML)进行了研究,发现衬底原子 Pb 和 Te 均向金属 层发生了不同程度的偏析,偏析的 Te 和 Mn 形成了

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10434090,10574108,10774129)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人.E-mail:phypmhe@dial.zju.edu.cn

稳定的 MnTe 化合物 ,而偏析的 Pb 以金属 Pb 的形式 漂浮在了 Mn 生长层的最表面。

#### 2. 实 验

本实验是在浙江大学变温扫描隧道显微镜 VT-SPM 多功能超高真空系统(德国 Omicron 公司)上完 成,系统的真空度好于 1.5×10<sup>-8</sup> Pa.有关 STM 系统 的详细描述在文献 17 中已有报道,简单地说,此系 统包括样品和针尖的快速进样室、制备室、分析室及 STM 室.此外,系统还配置了热蒸发 Mn 源、Ar<sup>+</sup> 轰击 枪、低能电子衍射(LEED)及光电子能谱(XPS,UPS).

PbTe(111)薄膜(~1 µm)是在 BaF<sub>2</sub>(111)表面上 分子束外延生长得到的,样品的生长过程在固体源 分子束外延(SSMBE)超高真空系统中完成<sup>[18]</sup>.PbTe (111)样品转移到扫描隧道显微镜 VT-SPM 多功能 超高真空系统后,通过 500 V Ar<sup>+</sup>轰击和 250 ℃高温 退火多次循环处理进行清洁,样品的清洁和有序化 经低能电子衍射 LEED 以及光电子能谱等检测.

Mn 在 PbTe(111)表面上的沉积在生长室中用热 蒸发源 WEZ-40 进行.金属 Mn 经 480 ℃预热以去除 杂质,沉积时的蒸发温度为 500 ℃,蒸发速率控制在 0.15 ML/min.实验中 X 射线源使用的是 Mg 的  $K_{\alpha}$ (1253.6 eV).

# 3.结果与讨论

PbTe(111) 衬底经 500 V Ar<sup>+</sup> 轰击和 250℃高温 退火循环 3 次处理后,在 LEED 图中可以清晰地看 到(1×1)的六角结构亮点,说明处理后的 PbTe(111) 表面没有发生重构.为了能更直观地看到清洁 PbTe (111) 表面的形貌,我们用扫描隧道显微镜(STM)对 样品进行了测试得到图 1(a)(500 nm×500 nm).图 中箭头所指的是一些台阶线,其高度正好等于 PbTe (111)面一个单层的高度(约为 3.7 Å).对样品进行 局域结构扫描得到的 STM 图像如图 1(b)(15 nm× 15 nm),其扫描隧穿电流为 4.11 nA,样品偏压为 -1.02 V.图中可以清楚地看到 PbTe(111)表面的原 子列,其单胞的晶格基矢在图中标出,大小约为 4.56 Å,与 PbTe(111)面(1×1)结构的晶格基矢完全 符合.

Mn 在清洁 PbTe(111)表面上沉积过程中不同覆 盖度下的 XPS 谱见图 2,我们可以从芯态能级的化





图 1 清洁 PhTe(111)面的 STM 图像 (a)尺度为 500 nm × 500 nm 样品偏压 Vs = -0.13 V 隧道电流 I = 0.56 nA;(b)尺度为 15 nm × 15 nm,样品偏压 Vs = -1.02 V 隧道电流 I = 4.11 nA

学位移及峰强的变化来分析 Mn/PbTe(111)界面的 形成、演化等一系列过程.图 $\chi$ a)和(b)中底端谱线 分别为清洁 PbTe(111)衬底的 Pb 4f和 Te 3d 芯态能 级谱,选取的结合能范围使我们能够看到两者的自 旋-轨道分裂峰,测得 Te 3d<sub>5/2</sub>的结合能为 572.3 eV, 与文献 19 叶给出的清洁 PbTe 的 Te 芯态能级峰数 值完全一致,Pb 4f<sub>7/2</sub>为 137.6 eV,比文献 20 叶的结 果小 0.1 eV,这在误差范围内也是符合的.从图 2 可 以看到在 Mn 的初始沉积阶段( $\Theta \leq 0.45$  ML),Pb 4f 和 Te 3d 芯态均向高结合能端偏移,Pb 4f<sub>7/2</sub>偏移了 0.18 eV,而 Te 3d<sub>5/2</sub>偏移了 0.35 eV.结合能的偏移应 归因于半导体与金属接触导致的能带弯曲,而负离 子 Te 的偏移量比正离子 Pb 来得大的现象在其他半 导体衬底中也是普遍存在的,这是由于衬底正离子 芯态能级的变化只是简单地由能带弯曲导致,而衬 底负离子的芯态能级的偏移除了能带弯曲因素外, 还受其化学位移的影响<sup>21]</sup>.



图 2 在 PbT (111 ) 表面上不同 Mn 生长层厚度下的 Pb 4 (a)和 Te 3 (b)的芯态能级谱图 随着 Mn 的沉积 Pb 4 f 的低结合能端 和 Te 3 d 的高结合能端均出现了新的峰 标为"1"原来衬底信号 标为"0". Mn 膜厚度用原子层数标出

Mn 膜厚度  $\Theta > 0.45$  ML 时 Pb 4f 和 Te 3d 芯态 能级峰的演化更加体现了 Mn ,PbTe(111)界面形成 的复杂过程.图 2 中可以看到在 Pb 4f 峰的低结合能 端及 Te 3d 峰的高结合能端均出现了新的特征峰, 我们把它标示为"1",把来自衬底的峰标示为"0".随 着 Mn 膜厚度的增加,新峰"1"变得越来越明显,其 强度在不断增强,而衬底峰在不断减弱.当膜厚超出 Pb,Te的探测深度(Pb:15.2Å;Te:12Å)时,两者的 衬底峰消失但新峰"1"仍然存在,此时对于Te 3d,其 新峰"1"的强度随膜厚的继续增加呈减弱趋势,当 Mn 膜为 102 ML 时 Te 3d 峰消失;而对于 Pb 4f,随着 Mn 膜厚度的继续增加,其新峰"1"的强度基本不变, 即使到厚膜(102 ML),此峰还是存在且具有较强的 探测信号.由此可以推测随着金属 Mn 膜的沉积,衬 底原子 Pb 和 Te 均向金属层发生了不同程度的 偏析.



图 3 Pb  $4f_{7/2}$ 和 Te  $3d_{5/2}$ 的峰强随 Mn 生长层厚度的变化曲线

仔细分析 Pb 4f 和 Te 3d 芯态能级峰强随 Mn 膜 厚度的变化在一定程度上更能说明 Mn/PbTe(111) 界面的演化过程.我们把清洁衬底时得到的 Pb  $4f_{20}$ 和 Te 3d<sub>5/2</sub>的峰强记作 ((0), 沉积金属 Mn 后的峰强 记为 ((Θ) 把 h( ((Θ))((0))作为纵坐标 ,Mn 膜厚 度作为横坐标得到图 3.综合图 2 和图 3.我们可以 看到当 Mn 膜的沉积厚度  $\Theta < 1.0$  ML 时, Te  $3d_{s_0}$ 的 峰强与清洁衬底时相比不是减小,而是增大,且增大 幅度在 Mn 膜刚开始沉积(0.05 ML)时最明显,而 Pb 4f<sub>22</sub>的峰强是呈缓慢减小趋势.这表明 Mn 一开始沉 积就引起了衬底原子结构的变化,仔细分析清洁衬 底时 Pb 4fn 和 Te 3dn 的芯态能级,两者峰强很接 近 其比值接近于 1.根据文献 22 数值显示,对于 能量为 1253.6 eV 的入射光源 Te 3d 壳层的光电离 截面为 0.6720 Mb,比 Pb 4f 壳层的光电离截面 0.5452 Mb 要大,加上 PbTe(111)面是极性面,若 Te 为截止面 则综合考虑光电离截面和最表面层对谱 峰强度的贡献,得到的 Te 3dy 的芯态峰强应比 Pb 4f<sub>20</sub>峰强大得多,而不是我们实验所得的两者比值

接近于 1.所以我们推测干净的 PbTe(111) 衬底是以 Pb作为截止面,而 Mn 的初始沉积很可能先诱发了 衬底 Pb 原子的偏析,使得 PbTe(111) 衬底表面露出 部分 Te,从而使光电子谱对 Te 的探测信号增强,致 使我们在实验中观察到了在 Mn 膜的沉积厚度  $\Theta <$ 1.0 ML 时,Te 3d<sub>5/2</sub>的峰强比清洁衬底时的峰强大的 现象.当膜厚 $\Theta < 2.0$  ML时,Pb 4f<sub>7/2</sub>和 Te 3d<sub>5/2</sub>的芯态 峰具有相同的衰减趋势,从图 3 可以看到在此膜厚 下 Pb 4f<sub>7/2</sub>和 Te 3d<sub>5/2</sub>是以衬底峰"0"为主导,所以此 时峰强的减弱主要来自 Mn 膜的沉积对衬底峰"0" 的影响.当膜厚  $\Theta > 2.0$  ML 时, Te 3d<sub>5/2</sub>的峰强继续 呈现下降趋势,且下降的幅度随膜厚的增加而增大; 而对于 Pb 4f<sub>7/2</sub>峰,它的强度在测量误差范围内却基 本保持不变,由此可以推测偏析的 Pb 很可能是漂浮 在 Mn 膜的最表层.

Pb 4f 和 Te 3d 芯态能级的这种演化过程应归于 Pb ,Te 原子从 PbTe(111)的衬底环境到金属 Mn 吸附 后 Pb ,Te 原子向 Mn 膜偏析形成新的化学环境的转 变以及衬底信号的退化的双重作用.这种金属的生 长导致衬底正、负离子均向金属层偏析的现象在 PbTe-Al ,PbTe-Pb 异质结系统中也存在<sup>[23]</sup>,但对其产 生的机理还不清楚.

表 1 Pb 4f 和 Te 3d 几个重要的化合状态的芯态结合能(单位 :eV)

|               | $\mathrm{Pb}^{0}$ | 参考文献 | $Pb^{2+}$ | 参考文献 |               | $\mathrm{Te}^{2}$ – | 参考文献 | $\mathrm{Te}^{2}$ – | 参考文献 |
|---------------|-------------------|------|-----------|------|---------------|---------------------|------|---------------------|------|
| Pb $4f_{7/2}$ | Pb <b>金属</b>      |      | PbTe      |      | Te $3d_{5/2}$ | zb-MnTe             |      | PbTe                |      |
|               | 136.9             | [19] | 137.8     | [19] |               | 572.9               | [24] | 572.3               | [19] |
|               |                   |      | 137.7     | [20] |               |                     |      |                     |      |

表 1 列出了 Pb 4f 和 Te 3d 几个重要的化合状 态的芯态结合能,由此可以推测 Mn/PbTe(111)界面 的演化过程以及不同的化学键.图 2 中测得 Te 3d<sub>50</sub> 的新峰'1 '的结合能为 572.9 eV,与文献 24 ]中提到 的立方相 MnTe 中 Te 3d<sub>5/2</sub>的芯态结合能完全一致. 也就是说向金属层偏析的衬底原子 Te 与 Mn 结合 形成了 MnTe 化合物. 从原子的 Pauling 电负性来考 虑 Mn ,Pb ,Te 的电负性分别为 1.5 ,1.8 ,2.1 ,也就是 说 Mn 比 Pb 更容易失去电子,所以 Te 应该更容易 和 Mn 原子结合形成较稳定的化合物,再从能量角 度来考虑,我们用 VASP 软件包对立方相 MnTe 和 PbTe进行了结合能的计算,计算采用平面波截断半 径 400 eV , 倒空间积分采用 15 × 15 × 15 的网格 ,泛 函形式采用 GGA 中的 PBE,结果表明 MnTe 平均每 个原子的结合能为 3.20 eV,比 PbTe 大 0.08 eV,这 说明 Mn-Te 的键能比 Pb-Te 键能要大, Te 更容易 和 Mn 结合,形成更稳定的 MnTe 立方相,所以金属 Mn 的沉积导致 Te 向金属层偏析并与 Mn 形成稳定 的 MnTe 化合物是合理的. 但是 Te 也不会无限制地 向金属层偏析 ,从图 3 可以看到 Te 的组分随膜厚的 增加呈现下降趋势 离衬底越远 ,Te 含量就越少 ,到 102 ML 时 已经探测不到 Te 的组分(如图 2(b)所 示),由此可以推测偏析的 Te 以 MnTe 的形式被束缚 在生长层中,在接近 Mn/PbTe(111)界面处, MnTe的 形成很可能在一定程度上遏制了 Te 的进一步偏析 并与后来沉积的 Mn 继续成键.

而图 2(a)中 Pb 4f<sub>7/2</sub>的新峰"1",它的结合能正 好落在了金属 Pb 4f<sub>7/2</sub>芯态能级的结合能位置(136.9 eV)<sup>191</sup>.这表明偏析的 Pb 是以金属 Pb 的形式漂浮 在 Mn 膜的最表层的.在金属/Ш一V 族半导体系统 中曾用衬底与金属生长层间相对原子大小及内聚能 模型较好地解释了衬底原子的偏析现象<sup>[25,26]</sup>,且指 出 Mn 在 GaAs 表面的沉积会引起 Ga 向 Mn 生长层 表面的偏析,而根据文献 26],Pb 的内聚能比 Ga 要 小,且 Pb 的原子尺度比 Ga 要大,所以根据文献 25] 中提出的相对原子大小及内聚能模型,Pb 应比 Ga 更容易向 Mn 生长层表面进行偏析,因而在实验中 我们观察到 Pb 从 PbTe(111),衬底向 Mn 膜的最表层 偏析也是可以理解的.

## 4. 总 结

本文利用 XPS 对 Mn 在 PbTe(111)表面上沉积 生长的界面性质进行了研究.总的来说,随着金属 Mn 的沉积,衬底原子 Pb 和 Te 均向金属层发生了不 同程度的偏析.从 XPS 的芯态能级来看,Te 偏析后 与 Mn 形成了稳定的 MnTe 化合物,Te 的成分随膜厚 的增加呈现下降趋势,离衬底越远,Te 含量越少,到 厚膜(102 ML)时,已经探测不到 Te 3d 的芯态能级 峰,而 Pb 偏析后以金属 Pb 的形式存在,在 Mn 的整 个生长过程中,Pb 的 4f 芯态峰一直存在,当生长厚 度超过 8 MI(即超过 Pb 的探测深度)时,Pb 4f 芯态

形式漂浮在 Mn 生长层的最表面.

- Wolf S A , Awschalon D D , Burman R A , Daughton J M , Molnar S V , Roukes M L , Chtchelkanova A Y , Treger D M 2001 Science 294 1488
- [2] Prinz G A 1990 Science 250 1092
- [3] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2007 Acta Phys. Sin. 56 4785(in Chinese)[任俊峰、张玉滨、解士杰 2007 物理学报 56 4785]
- [4] MacLaren J M , Zhang X G , Butler W H , Wang X D 1999 Phys. Rev. B 59 5470
- [5] Butler W H , Zhang X G , Wang X D , van Ek J , MacLaren J M 1997 J. Appl. Phys. 81 5518
- [6] Mavropoulos P , Wunnicke O , Dederichs P H 2002 Phys. Rev. B 66 024416
- [7] Xu Y B, Kernohan E T M, Freeland D J, Ercole A, Tselepi M, Bland J A C 1998 Phys. Rev. B 58 890
- [8] Reiger E , Reinwald E , Garreau G , Ernst M , Zölfl M , Bensch F , Bauer S , Preis H , Bayreuther G 2000 J. Appl. Phys. 87 5923
- [9] Marangolo M , Gustavsson F , Eddrief M , Sainctavit P , Etgens V H , Cros V , Pétroff F , George J M , Bencok P , Brookes N B 2002 Phys. Rev. Lett. 88 217202
- [10] Lallaizon C , Lépine B , Abadou S , Schussler S , Quémerai A , Guivare 'h A , Jézéquel G , Députier S , Guérin R 1998 Appl . Surf. Sci. 123–124 319
- [11] Prinz G A, Kisker E, Hathaway H B, Schroder K, Walker K H 1985 J. Appl. Phys. 57 3024

- [12] Xu T N , Wu H Z , Si J X , McCann P J 2007 Phys. Rev. B 76 155328
- [13] Feit Z ,Mc Donald M ,Woods R J 1996 Appl. Phys. Lett. 69 2882
- [14] Shi Z , Tacke M , Lambrecht A 1995 Appl . Phys . Lett . 66 2537
- $\left[ \begin{array}{c} 15 \end{array} \right] \ \ Cerrina \ \ F \ \ , Daniels \ \ R \ \ R \ \ , Fano \ V \ 1983 \ \ Appl \ \ . \ \ Phys \ \ . \ Lett \ \ . \ \ 43 \ 182$
- [16] Singh D J 1992 J. Appl. Phys. 74 3431
- [17] Zhang H J , Lu B , Wang X S , Hu F , Li H Y , Bao S N , He P 2004 Phys. Rev. B 70 235415
- [ 18 ] Wu H Z , Cao C F , Si J X , Xu T N , Zhang H J , Wu H F 2007 J. Appl. Phys. 101 103505
- [19] Bettini M, Richter H J 1979 Sur. Sci. 80 334
- [20] Shalloy R B , Fisher G B , Stiles P J 1977 Phys. Rev. B 5 1680
- [21] Margaritondo G , Katnani A D , Stoffel N G , Daniels R R , Zhao T X 1982 Solid State Commun. 43 163
- [22] Yeh J J , Lindau I 1985 Atomic Data and Nuclear Data Tables 32 1
- [23] Lai B, Wells G M, Cerrina F, Anderson J R, Papagno L, Lapeyre G J 1986 J. Vac. Sci. Technol. A 4 977
- [24] Iwanowski R J, Heinonen M H, Janik E 2005 Appl. Surf. Sci. 249 222
- [25] Lin Z , Xu F , Weaver J H , 1987 Phys. Rev. B 36 5777
- [26] Weaver J H, Lin Z, Xu F 1988 Surface Segregation and Related Phenomena (Boca Raton : CRC)

# Mn/PbTe(111) interface behavior studied by photoemission \*

Wu Hai-Fei Zhang Han-Jie Liao Qing Lu Yun-Hao Si Jian-Xiao Li Hai-Yang

Bao Shi-Ning Wu Hui-Zhen He Pi-Mo<sup>†</sup>

( Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 14 April 2008 ; revised manuscript received 31 July 2008 )

#### Abstract

We performed X-ray photoemission spectroscopy (XPS) investigation on the interface behavior at the Mn/PbTe(111) interface. The measurement shows the drastic changes at atomic level and the Mn/PbTe(111) interface formation. Upon Mn deposition, a new peak component associated with metallic Pb appears in the Pb core-level at low binding energies, and a new peak component related to MnTe compound appears in the Te core-level at high binding energies. These new features become more and more obvious in XPS spectra with increasing Mn thickness, and at the Mn thickness higher than 7 ML ( beyond the escape depths of Pb and Te ), the substrate features disappear. Upon further deposition of Mn, the intensity of the metallic Pb core level keeps constant, while the intensity of Te 3d core level of MnTe compound decreases with increasing Mn thickness, and finally the Te 3d core level disappears at Mn thickness of about 102 ML. Based on these results, we can conclude that , upon Mn deposition, both Te and Pb segregate to the surface region, the segregated Pb as metallic Pb floats on the top of Mn overlayer, and the segregated Te is bound in the Mn overlayer as MnTe.

**Keywords**: PbTe semiconductor , interface formation , photoemission spectroscopy , segregation **PACC**: 8160C , 6800 , 7360P

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China Grant Nos. 10434090, 10574108, 10774129).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : phypmhe@dial.zju.edu.cn