

Mn/GaAs(100)界面磁性的 光电子能谱研究*

张 明 董国胜 朱兴国¹⁾ 徐 敏 金晓峰

(复旦大学李政道物理学综合实验室 复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 利用X光电子谱(XPS)和紫外光电子谱(UPS),对室温下Mn在GaAs(100)清洁表面淀积后的电子结构进行了研究.实验结果表明,当锰的覆盖度 $\theta \leq \theta_c$ ($\theta_c \approx 0.25$ nm)时,界面体系是半导体性的;而当 $\theta > \theta_c$ 时,界面表现出金属性.我们认为这是铁磁交换积分导致3d能带分裂的结果.另外,从Mn3s芯能级的多重分裂来看,至少从 $\theta > 0.4$ nm开始,Mn的原子局域磁矩大小就不再变化.

PACC: 7320, 7570, 7960

1 前言

薄膜的磁性一直是人们争议颇多而又兴趣很大的领域.因为维度性、与衬底的相互作用以及应力等方面的原因,薄膜常常表现出与体材料不同的磁学特性^[1].另外,由于近年来人们发现磁性-半导体混合型器件具有一系列独特的优越性,磁性-半导体材料受到越来越广泛的关注^[2].

过渡族金属Mn具有半满的3d轨道,通常为 α 相,具有反铁磁性.而理论计算预言了它在一些亚稳态下存在铁磁性的可能性.如J. L. Fry等人认为b. c. c. (δ 相)的Mn当晶格常数较大时是铁磁性的^[3].

本文利用光电子能谱技术,对Mn/GaAs(100)界面体系的磁学特性进行了研究.据我们所知,迄今为止,对Mn/GaAs界面的研究仅限于界面的化学反应和Schottky势垒等方面^[4],而对Mn膜磁性的研究也只限于以过渡族金属为衬底的体系^[5]. Mn/GaAs体系的特点在于,GaAs衬底在费米能级附近的电子态密度为零,同时,它本身也不具有任何磁性.这样,我们就可以不受衬底影响地研究Mn淀积以后费米能级附近的电子结构和可能的磁学性质的变化,并找出其中的内在联系.

* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金部分资助项目

张 明 复旦大学物理系硕士研究生,现在美国Stanford大学电子工程系

金晓峰 复旦大学物理系教授,中国科技大学同步辐射中心兼职教授

¹⁾ 工作单位:浙江工学院基础部

1993年5月29日收到初稿,1993年8月16日收到修改稿

2 实验过程

实验是在配备了 XPS、AES、EELS、LEED 等分析手段的 ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行的. XPS 光源采用 AlK α 线, $h\nu=1486.6$ eV, 线宽和能量分析器决定的总分辨率约 1.0 eV. UPS 光源采用 HeI 共振光源, $h\nu=21.2$ eV, 线宽和能量分析器决定的总分辨率优于 0.2 eV. 测谱时, 分析室真空度优于 2×10^{-8} Pa.

样品为掺 Te 的 GaAs(100) 单晶片, $n=8.6\times 10^{17}$ cm $^{-3}$, 经清洗后, 进入预处理室, 反复用 900 eV、2 μ A 的 Ar $^{+}$ 离子束轰击和在 550°C 下退火, 直至出现清晰的 4×1 LEED 图样, 用 AES 检验无 C、O 沾污后用于实验.

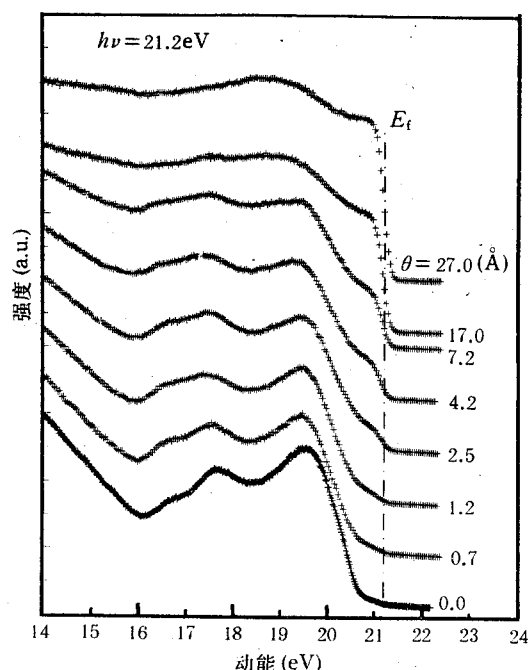


图 1 随 Mn 的覆盖度变化的 UP 谱

出来. E_f 能级以下约 4 eV 的是价带中的 s - p 杂化态, 它也是体特征. 随着 Mn 的淀积, 价带的类 p 态逐渐衰减, 而 ' s - p ' 态却在开始时变强, 然后再逐渐衰减(这一反常现象我们将在下面讨论). 到 $\theta\sim 2.7$ nm 时, 这两个特征完全消失. 同时, 在 E_f 能级以下约 0.4 eV 和 2.4 eV 附近出现两个峰, 它们对应于 Mn 的价带结构.

对于金属材料, 电子填充的最高能量为费米能级, 在费米能级以下的状态完全被电子占据, 在费米能级之上, 电子的占有数为零, 从而导致在 UP 谱上, 在费米能级处出现一个很陡的台阶, 被称为费米边; 而对于半导体材料, 由于没有真正的费米能级, 在 UP 谱上, 当然就不存在费米边. 通过是否具有费米边, 我们可以得知体系是否具有金属性. 为了观察得更清楚, 我们把图 1 中费米能级附近的区域放到图 2 中, 可以看到 $\theta\leq 0.07$ nm 时, 费米能级附近没有态密度的增加; 直到 $\theta\approx 0.25$ nm 时, 才在费米能级附近出现

淀积锰的过程中, 衬底保持室温. 蒸发源用电子纯的锰片, 并采用电子束轰击加热, 其蒸发速率由晶体秤测定, 并用 XPS 校准, 约为 0.2 nm/min. 淀积时真空度 $\sim 1\times 10^{-7}$ Pa.

3 实验结果及讨论

3.1 电子结构

图 1 是室温淀积时的 UP 谱. 这些谱都是同一测试条件(即相同的光强、通能)下得到的. 清洁谱中的特征峰有: E_f 能级以下约 2 eV 的是价带的类 p 态, 它与由表面 As 的悬挂键引起的表面态峰重叠在一起, 但是由于它具有体的特征, 当样品表面吸附一定量的氢以后, 表面态会消失, 这个峰将显露

态密度;以后,随着 Mn 的覆盖度的增加,费米边逐渐变高.因此,我们得到结论: Mn/GaAs(100)体系的半导体-金属转变发生在 $\theta_c \approx 0.25 \text{ nm}$.

这个结论还可以进一步通过 Mn2p 的 XPS 峰形变化得到验证.金属由于具有 Doniah-Sunjic 效应^[6],芯能级谱在高动能一边的谱重较大,从而形成明显不对称的峰形.图 3 中 $\theta=9.5 \text{ nm}$ 的 Mn2p 峰形就是一个典型的例子.在图 3 中, $\theta=0.11 \text{ nm}$ 时, Mn2p_{3/2} 的峰宽比金属化的 $\theta=9.5 \text{ nm}$ 时宽得多,这是因为 Mn 与衬底之间存在化学反应,参加化学反应的那部分 Mn 对应的峰应该位于未反应的低动能的一边,这是由于 Mn 的电负性小,在界面反应中总是失去电子的缘故.在这里我们关心的不是这部分的峰形,而是在峰的高动能端的峰形的变化.显然与 $\theta=9.5 \text{ nm}$ 时的谱相比,在高动能端峰形上升的斜率要小.这样,扣除掉化学反应的部分,留下的峰形缺乏 Doniah-Sunjic 特征.这就说明了这时 Mn 周围的环境是非金属性的.当覆盖度增加时, Mn 的峰形开始变得非对称,体系逐渐变成金属性的了.这与上面 UP 谱的结论是一致的.

UPS 和 XPS 的讨论给出了一致的结果: Mn/GaAs(100)的半导体-金属转变发生在 $\approx 0.25 \text{ nm}$ 左右.在此以前,费米能级附近没有态密度的明显增加.下面对于费米能级附近电子态密度很低的原因进行一些讨论.最容易想到的两种原因如下:

① $\theta < \theta_c$ 时, Mn 已经成为金属,但由于原子数目太少,费米边太低,以至于不能被观察到.

② Mn 已经同 GaAs 衬底完全反应,成为半导体性的,所以没有费米边.

针对第一种可能性,假设我们忽略 Mn 与 GaAs 衬底之间的相互作用,忽略 Mn 的 3d 电子之间的相互作用,把它作为自由电子气,这时我们将得到态密度 $N(E_f)$ 正比于 Mn 的覆盖度 θ .从图 2 中, $\theta=0.25 \text{ nm}$ 的谱线具有清晰的费米边,按照上面的推论, $\theta=0.12 \text{ nm}$ 的谱线应该具有强度为它的一半的费米边,实验结果是强度为零.这就排除了第一点假设.另外,从图 3 上看,在 $\theta < \theta_c$ 时,峰强足够看出其峰形.从非 D-S 峰形本身也否定了这种由于原子数目不够所造成的可能性.

针对第二种可能性,由于 Mn 淀积到 GaAs 衬底上以后,无论是与衬底完全反应或

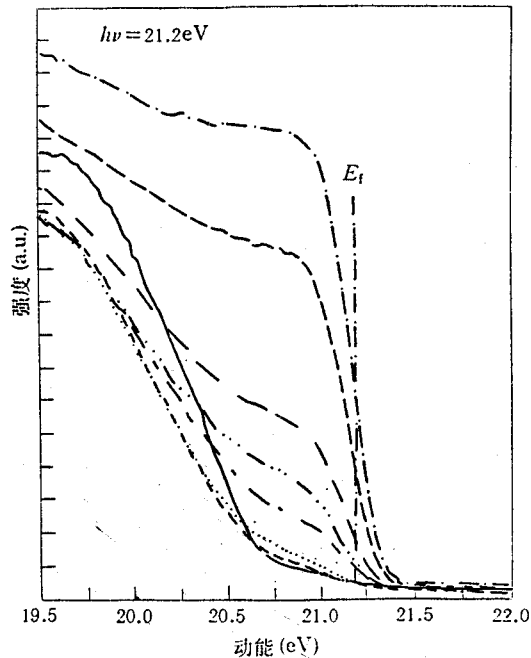


图 2 费米能级附近的 UP 谱

—— 清洁衬底 - - - - 0.7 Å
 1.2 Å - · - · - 2.5 Å
 - - - - 4.2 Å - - - - 7.2 Å
 - · - · - 17 Å - · - · - 27 Å

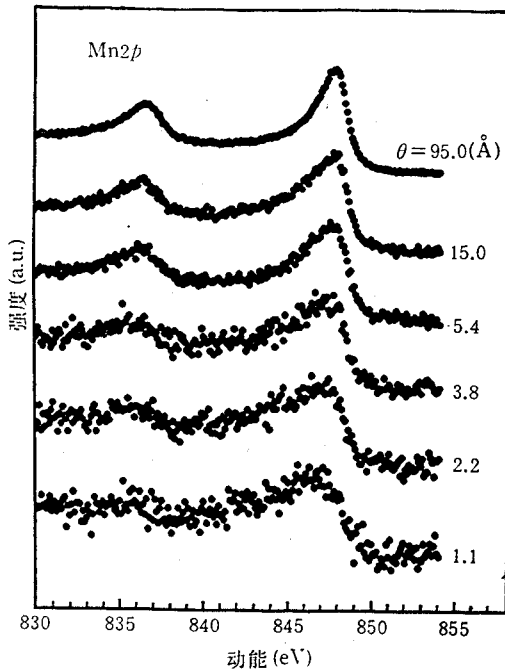


图 3 随覆盖度变化的 Mn2p 芯能级谱

如果我们认为在 $\theta < \theta_c$ 时, Mn 是铁磁性的, 平均原子磁矩 $\sim 5\mu_B$. 按照 F. J. Himpsel 等人的结果, 由交换积分造成的 3d 能级中多数自旋带和少数自旋带的分裂约 $1 \text{ eV}/\mu_B^{[7]}$, 那么对于 Mn 来说, 两个能带之间的分裂约 5 eV . 费米能级位于两个子能带之间, 它附近的态密度相对于非磁性来说就低得多, 所以在我们的实验中在 $\theta < \theta_c$ 时观察不到费米边的出现. 多数自旋带位于费米能级以下几个 eV 处, 在这个位置, 应该能观察到新的态出现. 在实验中确实观察到了这个态, 由于它和清洁谱的价带 s-p 杂化结构重合, 我们只是看到了这个结构的反常变强. 为了观察得更清楚, 图 4 给出了不同覆盖度下的 UPS 与清洁衬底的谱之间的差谱. 我们看到, 淀积初期, 在费米能级以下约 4 eV 处有一个逐渐变强的态. 当 $\theta > 0.25 \text{ nm}$ 时, 这个态随覆盖度变大而逐渐减弱、消失; 相关地, 费米边开始出现、变强. 态密度峰逐渐移到费米能级以下 2.4 eV 和 0.4 eV . 这时, Mn 已经是非铁磁性的了.

3.2.2 $\theta > 0.4 \text{ nm}$ 时, Mn3s 的多重分裂

图 5 是室温淀积时随 Mn 的覆盖度变化的 Mn3s 的 XPS. 谱上的双峰是基态光电子能谱末态效应的反映. 它分别对应了该能级中具有不同自旋的电子的贡献. 因此, 这一具有自旋分辨的光电子能谱常用作研究原子局域磁矩的一种手段^[8].

由于 Mn3s 的芯能级结合能约为 82 eV , 而我们所用的光子能量约为 1486 eV . 因此, 光电离截面相当小, 这样便造成 Mn3s 的光电子峰是个弱峰. 我们能够录谱的最低覆盖度为 $\theta = 0.4 \text{ nm}$. 对于 $\theta = 0.4 \text{ nm}$ 的谱, 在扣除了本底的影响之后, 可以看出它的分裂间距与 $\theta = 0.95 \text{ nm}$ 时相同, 大约为 4 eV , 这表明局域原子磁矩的大小从 $\theta = 0.4 \text{ nm}$ 开始, 已经与体 Mn 基本一致.

是部分反应, 这总是一个金属富裕的表面, 即使 Mn 完全参加化学反应, 形成 Mn-As 化合物, 而把等量的 Ga 被置换出来, 体系同样应该具有金属性. 因此不可能在这样的覆盖度下不出现费米边. 这就排除了第二种可能性.

值得强调的是, 上述结果经过了多次实验重复, 它不可能由于对于覆盖度确定的失误造成. 因此我们必须对这一有意义的结果给予合理的解释. 实验上, 我们注意到 K. Stiles 等人有关 Mn/GaAs(110)界面的 Schottky 势垒的研究中也存在类似的现象, 但他们没有给出解释^[4].

3.2 磁性结构

3.2.1 利用铁磁交换分裂模型对 UPS 有关结果的解释

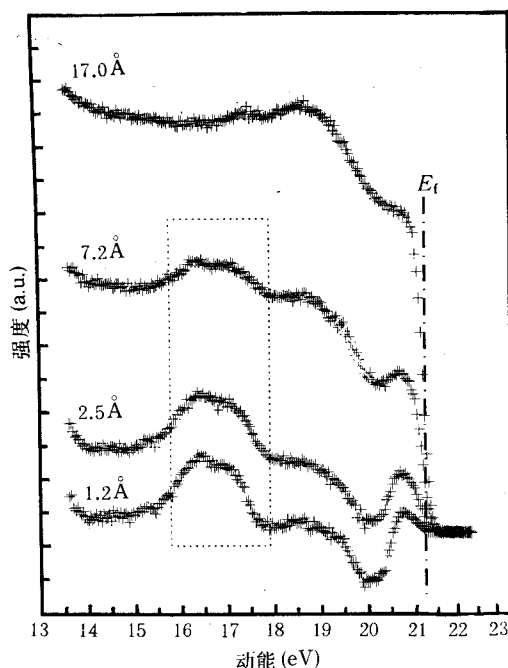


图 4 UPS 相对衬底信号的差谱
(虚线选择的区域对应于多数自旋带)

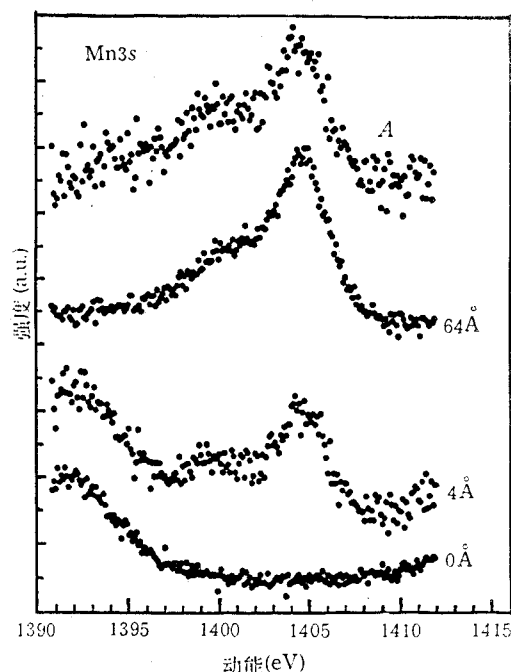


图 5 Mn3s 芯能级谱
(最上面的一条谱线用“A”标注,
是 $\theta=4\text{ Å}$ 的谱线对衬底的差谱)

当然,更有意思的是准确测定这一双峰结构的强度比随覆盖度的变化,它能够给出长程磁有序的信息. 由于信号太弱,用一般实验室的 $\text{AlK}\alpha$ 和 $\text{MgK}\alpha$ X 光源很难达到这一目的,比较合适的是选择 120 eV 左右的同步辐射光源. 有关这方面进一步的工作正着手在合肥同步辐射国家实验室进行.

4 结论

(1) 在 $\theta \leq \theta_c$ ($\theta_c \approx 0.25\text{ nm}$) 时,界面体系是半导体性的;当 $\theta > \theta_c$ 时,界面体系是金属性的. 一种可能的解释是在 θ 较小时,由于界面处电子的交换相互作用而导致的自旋子能带的分裂.

(2) $\theta > 0.4\text{ nm}$ 时,淀积上去的 Mn 原子磁矩基本不变.

致谢 作者之一金晓峰感谢留学回国人员启动基金的资助.

参 考 文 献

- [1] Z. Q. Qiu, J. Pearson and S. D. Bader, Phys. Rev. Lett., 1991, **67**: 1646.
- [2] G. A. Prinz, Science, 1990, **250**: 1093.
- [3] J. L. Fry and Y. Z. Zhao, Phys. Rev., 1987, **B36**: 868.

- [4] K. Stiles, S. F. Horong, A. Kahn, J. Mckinley, D. G. Kilday and Margaritondo, Phys. Rev., 1988, **B6** : 1392.
- [5] B. Heinrich, A. S. Arrott, C. Liu and T. Purcell, J. Vac. Sci. Technol., 1986, **A5** : 1935; D. Tian, S. C. Wu, F. Jona and P. M. Marcus, Solid State Comm., 1989, **70** : 199.
- [6] S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys., 1970, **C3** : 285.
- [7] F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett., 1991, **67** : 2363.
- [8] B. Hermsmeier, C. S. Fadley, M. O. Krause, J. Jimenez-Mier, P. Gerard and S. T. Manson, Phys. Rev. Lett., 1988, **61** : 2592.

Photoemission Study on Magnetism of Mn/GaAs(100) Interface

Zhang Ming, Dong Guosheng, Zhu Xingguo,
Xu Min and Jin Xiaofeng

(T. D. Lee Laboratory, Fudan University Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 29 May 1993, revised manuscript received 16 August 1993

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultra-violet photoelectron spectroscopy (UPS) are used to study the electronic structure of Mn/GaAs(100) interface. The results show that when θ , the coverage of Mn, is less than the critical value $\theta_c \approx 0.25$ nm, the interface remains semiconducting; and when $\theta > \theta_c$, it becomes metallic. This phenomenon can be well understood if the ferromagnetic exchange splitting of Mn3d band is considered. In addition, we conclude from the coverage dependence of the multiple splitting of Mn3s core level spectra, that the local atomic magnetic moment of Mn has been the same since $\theta \approx 0.4$ nm.

PACC: 7320, 7570, 7960