

# Co/S 钝化 GaAs(100) 界面形成的 SRPES 研究\*

张发培 郭红志 徐彭寿 祝传刚 陆尔东 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230029)

梁任又

(中国科学技术大学结构分析开放实验室,合肥 230026)

(1999 年 3 月 12 日收到;1999 年 4 月 11 日收到修改稿)

利用同步辐射光电发射谱研究了 Co 与 CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> 处理的 S 钝化 GaAs(100) 的界面形成. 发现其界面反应较弱, Co 覆盖层达到 0.8 nm 时, 形成稳定的界面. GaAs 表面上和 S 原子形成桥键的 Ga 原子与 Co 发生交换反应并扩散到覆盖层中, 形成 Co—S 键. Co 覆盖层表面无偏析 As 的出现, 与 Co/GaAs(100) 界面不同, 这表明 GaAs 表面的 S 钝化可有效地阻止 As 原子向覆盖层的扩散.

PACC: 7330; 7960; 7360; 8165R

## 1 引 言

在半导体衬底上生长金属磁性薄膜和多层膜, 可能实现半导体器件与特定磁性能的集成耦合, 因而引起人们的广泛重视. 然而由于半导体元素(如 As, Ga 等)与磁性薄膜层的互扩散, 使得难以生长高质量的薄膜<sup>[1,2]</sup>. 如在 GaAs 表面生长 Fe 的过程中, 大量的 As 扩散到磁性层中, 导致薄膜磁化强度的严重减弱<sup>[2]</sup>. 近年来, 人们开始利用半导体表面硫钝化技术来阻止这一扩散过程, 已在 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 处理的 S 钝化 GaAs(100) 表面外延生长了 bcc 相 Fe(100) 薄膜, 发现其在较低的厚度下(4ML) 显示了铁磁性<sup>[3]</sup>. 另一方面, 为了生长高质量的磁性薄膜, 对磁性金属/半导体界面特性的控制是很重要的, Weaver 等人已研究了 Fe 和 Co 与 GaAs(100) 的界面形成<sup>[1,4]</sup>, 发现这两个体系存在强烈的界面扩散和反应, 并且磁性覆盖层表面出现大量偏析 As. 然而对于磁性金属/S 钝化-半导体界面研究, 至今仍极少见报道. 本文提出一种新的 S 钝化方法: NH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> 处理<sup>[5]</sup>, 并利用同步辐射光电发射(SRPES)研究了 Co/S 钝化 GaAs(100) 的界面形成, 来分析 S 钝化对 GaAs 上 Co 薄膜生长过程的影响.

## 2 实验方法

实验是在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)光

电子能谱站完成的. VSW 超高真空室的基本真空优于  $266.6 \times 10^{-10}$  Pa. 为了获得高的表面灵敏度, 光子能量选为 100—180 eV, 分辨率  $E/\Delta E \sim 500$ .

将 n 型的 GaAs(100) 单晶片在丙酮中超声清洗, 并在 HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1:50 的溶液中处理 1 min, 然后将其浸入 CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH 溶液中水浴加热(60—70℃)处理 20 min, 用去离子水冲洗并用 N<sub>2</sub> 吹干, 传入超高真空(UHV)室. XPS 显示, 样品表面已除去 O, 但存在少量的 C. 将样品在 450℃ 退火来脱去表面残余物, 并提高表面有序度. 经过退火, 观察到清晰的 (2×1) LEED 图样, XPS 和价带谱显示, 无 C 的污染. 采用电子束加热将高纯(99.95%)的金属 Co 原位蒸发到衬底上, 石英晶体振荡测厚仪测得蒸发速率为 0.15 nm/min, 衬底保持在室温. Co 源经过充分除气, 使蒸发时系统真空度保持在  $399.9 \times 10^{-7}$  Pa, XPS 和价带谱检测, 没有发现 C 和 O 的污染.

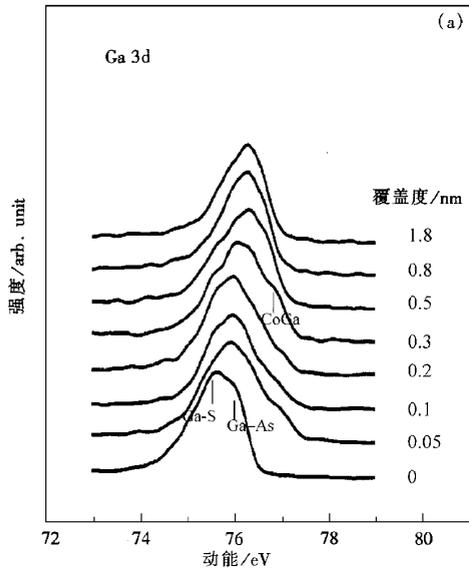
As3d Ga3d 芯能级谱采用最小二乘法拟合, 线形采用 Voigt 函数(Gaussian 函数和 Lorentzian 函数的卷积), 固定参数为自旋-轨道耦合分裂值及 Lorentzian 线宽. 当覆盖层金属化时, 考虑到金属 Fermi 能级附近电子-空穴对的产生及其屏蔽作用, 线形采用 D-S 不对称峰形<sup>[6]</sup>.

## 3 结果与讨论

图 1 为不同 Co 覆盖度下 Co/CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> 处理

\* 国家自然科学基金(批准号:19574042)资助的课题.

的 GaAs(100) 界面的 Ga3d (图 1(a)) 和 As3d (图 1(b)) 芯能级发射谱。450°C 退火后, As3d 发射由体态峰和一个表面态的峰组成。后者相对于体态峰向高结合能端位移 0.36 eV, 其来源于表面元素 As 的贡献, 这与  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  处理的 GaAs(100) 的结果一致<sup>[7]</sup>。对于 Ga3d 发射谱, 可以观察到在结合能高于体态 Ga-As 峰 0.6 eV 处出现一大的肩峰, 它起源于



富 Ga 的  $\text{Ga}_x\text{S}_x$  ( $x > 1$ ) 键态<sup>[5,8]</sup>。没有发现到位于体态峰高结合能端 1.7 eV 处的 S-As 成分的发射峰。因为 S-As 成分分解的临界温度为 360°C, 经过 450°C 的退火, S-As 键破裂, 在 S/GaAs(100) 表面形成稳定的 Ga-S 钝化层。据报道有 1ML 的 S 原子与 GaAs(100) 表面最顶层的 Ga 原子形成桥键<sup>[9]</sup> ( $2 \times 1$ ) LEED 图样是相邻 S 原子二聚化的结果<sup>[10]</sup>。

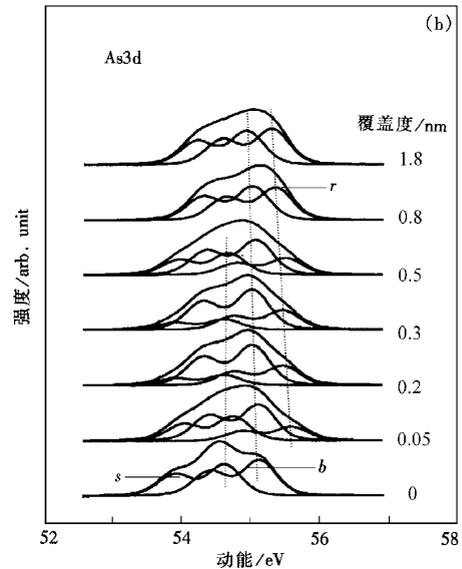


图 1 不同 Co 覆盖度下的 Co/S/GaAs(100) 界面的 Ga3d (a) 和 As3d (b) 的芯能级谱, 表面、体的和反应发射峰分别用 s, b, r 表示, 光子能量  $h\nu$  为 100 eV。

随着 Co 覆盖度的增加, As3d 发射的低结合能端 0.46 eV 处出现一新的发射峰, 其位置不随覆盖度增加而变化, 这是键合稳定的 Co-As 键的贡献, 与 Co/GaAs(100) 的结果一致<sup>[11]</sup>。表面态峰逐渐减弱, 并在 0.5 nm 覆盖度时消失, 这意味着表面富余 As 并不扩散到 Co 覆盖层中或偏析在其表面。在更高的覆盖度下, As3d 发射的高结合能端没有出现新的发射峰, 不像 Co/GaAs(100) 界面形成过程中, 由于体态 GaAs 中大量的 As 向 Co 基体的扩散, 出现表面偏析 As 的发射, 这表明 Co/S/GaAs(100) 中衬底 As 的扩散大为减弱。覆盖度高于 0.8 nm 后, As3d 发射峰峰形变化很小, 表明 Co-As 反应已经完成。

随着 Co 覆盖度的增加,  $\text{Ga}_x\text{S}_x$  态的发射逐渐减弱, 而 Ga3d 低结合能端的发射逐渐增强, 峰位逐渐向低结合能方向移动, 表明 GaAs 表面存在交换反应  $\text{Ga}_x\text{S}_x + \text{Co} \rightarrow \text{CoS}_x + \text{Ga}$ , Ga 原子与 Co 基体合金化。覆盖度达到 0.8 nm 后, Ga3d 谱的峰形变窄, 意味着 Co-S 反应已经结束, 即 Co/S/GaAs(100) 界面形成。和 As3d 发射相比, Ga3d 峰形变化大得多, 因而 Co-S 反应较 Co-As 反应强烈得多。然而与 Co/

GaAs(100) 相比<sup>[11]</sup>, Co/S/GaAs(100) 的 Ga3d 峰位移很小 (0.5 eV), 表明后者的界面反应较弱。

上述反应也可由 Co3p 芯能级谱的变化 (如图

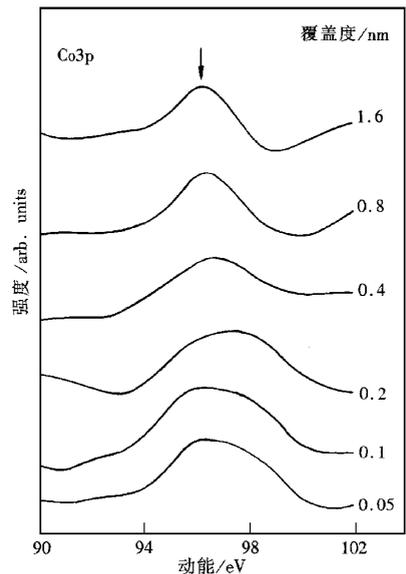


图 2 不同 Co 覆盖度下 Co3p 芯能级光电发射谱, 光子能量  $h\nu$  为 140 eV

2)反映出, Co 的覆盖度为 0.05 nm 时, Co3p 发射来源于  $\text{CoS}_x$ , CoGa 的贡献. 其强度随覆盖度的增加(至 0.2 nm)而增加. 覆盖度高于 0.4 nm 后, 金属化 Co 的发射增强, 其余二者的发射减弱, 并在 0.8 nm 覆盖度时消失. 这也表明, S 原子没有扩散到 Co 基体中, 而是停留在界面附近, 这与 Al/S/GaAs(100) 界面的结果一致<sup>[12]</sup>.

基于上述结果, 图 3 显示了 Ga3d 和 As3d 发射强度随覆盖度的衰减曲线. 由图可见, 低覆盖度(0—0.1 nm)下, Ga3d 发射随覆盖度增加衰减得很快. 随

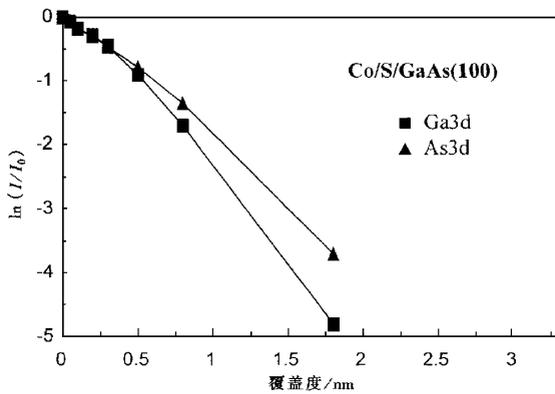


图 3 不同 Co 覆盖度下的 Ga3d 和 As3d 发射的强度衰减曲线 (根据图 1 的结果)

着覆盖度的增加, Ga3d 强度衰减变得缓慢, 这是由于 Co 与 S/GaAs(100) 发生界面反应, 以及 Co 在 GaAs 表面的岛状生长. 覆盖度大于 0.4 nm 后以指数衰减 ( $e^{-x/\lambda}$ ,  $\lambda = 0.5$  nm), 表明与 Co 基体合金化的 Ga 原子停留在界面附近狭窄的范围(0.3—0.4 nm)内, 被沉积的 Co 覆盖. 对于 As3d 发射, 低覆盖度下其强度变化较为平缓. 覆盖度大于 0.2 nm 后便以指数衰减, 表明 Co 覆盖层以层状模式生长; 没有表面偏析 As 的出现, 证明了 GaAs 表面的 S 钝化层

可有效地阻止 As, Ga, 特别是 As 向 Co 覆盖层的扩散. 由于 Co/反应层界面薄而尖锐, 因而将有利于 Co 覆盖层的外延生长.

## 4 结 论

我们研究了 Co/S/GaAs(100) 的界面形成. 结果显示其界面反应较弱, 覆盖层达到 0.8 nm 时反应完成. 与 S 键合的表面 Ga 原子与 Co 原子发生交换反应, 停留在界面附近狭窄的区域内(0.3—0.4 nm). 无表面偏析 As 出现, 与 Co/GaAs(100) 界面不同, 这表明 GaAs 表面的 S 钝化层可作为一扩散势垒, 有效地阻止 As 向覆盖层的扩散.

- [1] M. W. Ruckman, J. J. Joyce, J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **33B** (1986) 7029.
- [2] J. J. Krebs, B. T. Jonker, G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 2596.
- [3] G. A. Anderson, M. C. Hanf, P. R. Norton, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 2764.
- [4] F. Xu, J. J. Joyce, J. H. Weaver *et al.*, *Phys. Rev.*, **35B** (1986) 2375.
- [5] E. D. Lu, F. P. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996), 2282.
- [6] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys.*, **3C** (1970) 285.
- [7] D. Paget, J. E. Bonnet, V. L. Berkovits, P. Chiaradia, J. Avila, *Phys. Rev.*, **53B** (1996) 4604.
- [8] C. L. Spindt, D. Lu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 861.
- [9] Z. H. Lu, M. J. Graham, X. H. Feng, B. X. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 2932.
- [10] T. Ohno, K. Shiraishi, *Phys. Rev.*, **42B** (1990) 11194.
- [11] 张发培、徐彭寿等, *物理学报*, **47** (1998) 690 [F. P. Zhang, P. S. Xu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47** (1998) 690 (in Chinese)].
- [12] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, Y. Nanichi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11A** (1993) 52.

**INTERFACE FORMATION BETWEEN Co WITH S-PASSIVATED GaAs(100)\***

ZHANG FA-PEI GUO HONG-ZHI XU PENG-SHOU ZHU CHUAN-GANG LU ER-DONG ZHANG XIN-YI

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

LIANG REN-YOU

*( Structural Research Laboratory ,Academia Sinica ,University of Science & Technology of China ,Hefei 230026 )**( Received 12 March 1999 ; revised manuscript received 11 April 1999 )*

## ABSTRACT

Interface formation between Co and the sulfur-passivated GaAs(100) (by  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  treatment) has been studied by synchrotron radiation photoemission spectroscopy. Interface reaction is weak, a stable interface forms at the coverage of 0.8 nm. Ga atoms bonded with S at the surface exchange with Co atoms and cause the formation of Co-S bonding, no segregated As appears at the surface of Co overlayer, in contrast with the case of Co/GaAs(100). This indicates that S-passivation on GaAs(100) is an effective way of inhibiting the interdiffusion of As and Ga through the coverage.

PACC : 7330 ; 7960 ; 7360 ; 8165R

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19574042).