

CH₃CSNH₂ 钝化对铁磁金属与 GaAs 界面扩散的影响 *

祝传刚¹⁾ 徐彭寿²⁾ 陆尔东²⁾ 徐法强²⁾ 潘海斌²⁾

¹⁾ 海军潜艇学院基础部, 青岛 266071)

²⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2001 年 5 月 8 日收到, 2001 年 6 月 10 日收到修改稿)

通过实验对比, 研究了 CH₃CSNH₂ 钝化对铁磁金属与 GaAs 界面处 As 扩散行为的影响. 发现 S 钝化处理改变了表面 As 元素的化学环境, 减弱了 As 元素向铁磁金属外延层中的扩散现象, 削弱了 As 与铁磁金属的反应, 形成了较窄的反应层, 并且改善了界面磁性. 初步探讨了 S 钝化影响 As 扩散的原因.

关键词: S 钝化, 半导体界面, 电子结构, 磁性

PACC: 7330, 7530, 7570, 7650

1 引 言

由于铁磁金属/半导体结构在自旋注入器件领域有着广泛的应用价值, 因而得到人们的重视^[1]. GaAs 是生长铁磁金属薄膜的理想衬底, 因为二者具有良好的晶格匹配. 但实验发现, 在 GaAs 表面外延生长 Fe 薄膜的过程中, 由于衬底元素 As 扩散进入外延层形成 Fe₂As, 直接影响了界面的磁性^[2]. Fe 薄膜的磁化强度满足:

$$M(z) = M_F [1 - \exp(-z/l_0)]^{3/4},$$

其中 l_0 是 As 在 Fe 外延层中的扩散长度, M_F 是金属 Fe 的饱和磁化强度, z 是到金属 Fe 层的厚度. 而界面磁性的破坏导致电流极化率低于 1%^[4], 直接影响了铁磁金属/半导体结构的应用前景.

为了改善铁磁薄膜界面磁性, 需要寻找一种办法阻止 As 的扩散. Farrow 等人通过在 GaAs 表面制造 Ag 缓冲层的方法阻止 As 的扩散^[5], 但同时也给薄膜宏观磁学性质的测量带来直接影响. Filipe 等人利用 O₃ 形成界面氧化物阻止了 As 的扩散^[6], 但早在 70 年代的实验结果已表明 GaAs 的氧化层不稳定. Anderson 等人采用原本用来改善 GaAs 化学稳定性和电子态的 S 钝化方法处理 GaAs 衬底, 其实验结果表明阻止了 As 的扩散, 磁学性质得到很好地改

善^[7], 同时 S 钝化技术也不会影响宏观磁学性质的测量. 我们小组提出了 CH₃CSNH₂ 钝化方法, 并对其进行了详细研究, 取得了一些有意义的结果^[8,9]. 有关实验已经表明, CH₃CSNH₂ 钝化方法具有比其他 S 钝化方法更好的稳定性^[10].

尽管 S 钝化技术改善了铁磁金属薄膜的性质, 但人们对 S 钝化阻止 As 扩散的机理和 S 钝化如何影响界面的形成尚缺乏研究. 本文采用 CH₃CSNH₂/NH₄OH₂ 钝化液处理 GaAs(100)衬底, 并利用同步辐射光电子能谱技术对 Fe₂Co 与该衬底的界面电子结构以及界面形成过程进行了详细研究, 提出了 S 钝化减弱 As 扩散的机理.

2 实验方法

本实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室光电子能谱站进行. 该站配备有英国 VSW 公司生产的光电子能谱仪和光束线, 可进行常规 X 射线光电子能谱 (XPS) 实验和同步辐射光电子能谱 (SRPES) 实验. 能量分辨率 $E/\Delta E = 500$.

实验采用 Si 掺杂的 n-GaAs(100)晶体抛光片, 载流子浓度为 $10^{18}/\text{cm}^3$. 实验时把样品分为两组: 第一组在丙酮中超声清洗后放入超高真空系统, 表面清洁采用反复几次 1.2keV 氩离子大角度溅射和

* 国家自然科学基金(批准号: 19574042)资助的课题.

490℃退火处理 ,直到由 XPS 和同步辐射价带谱观察不到 C ,O 污染 ,第二组首先在丙酮中超声清洗后放入 HAC :H₂O₂ :H₂O = 1 :1 :50 的混合溶液处理 1min ,然后浸入配置好的 CH₃CSNH₂/NH₄OH 钝化液中 ,在水浴温度 90℃条件下钝化 25min ,取出后立即用去离子水冲洗 ,经 N₂ 吹干后传入到能谱仪中 ,经 490℃退火处理得到 S 钝化 GaAs 表面 .蒸发前对高纯度 Fe ,Co 源充分除气 .在蒸发过程中 ,真空度优于 3.9×10^{-7} Pa. 为了获得较高的表面灵敏度 ,对 As3d 和 Ga3d 采用 100eV 的光子激发 .

As3d 和 Ga3d 曲线采用最小二乘法拟合 ,拟合参数见文献 [11] .线形是 Gaussian 线形和 Lorentzian

线形的卷积 .拟合过程中固定自旋-轨道分裂值和 Lorentzian 线宽 ,并采用 D-S 不对称线形 [12] .

3 结果与讨论

不同 Fe 覆盖度下 ,清洁样品的 As3d 发射谱如图 1(a)所示 .从拟合谱可以清楚地看到 ,洁净衬底的 As3d 曲线被拟合为体相成分及位于其高动能端 0.37eV 的表面成分 ,与 Mao [13] 的实验结果一致 .淀积 Fe 后 ,As3d 的高动能端逐渐变宽并抬起 ,表明 Fe 原子与 As 之间发生化学反应并生成 Fe₃As 化合物 ,经曲线拟合发现 :反应峰位于体相成分高动能端

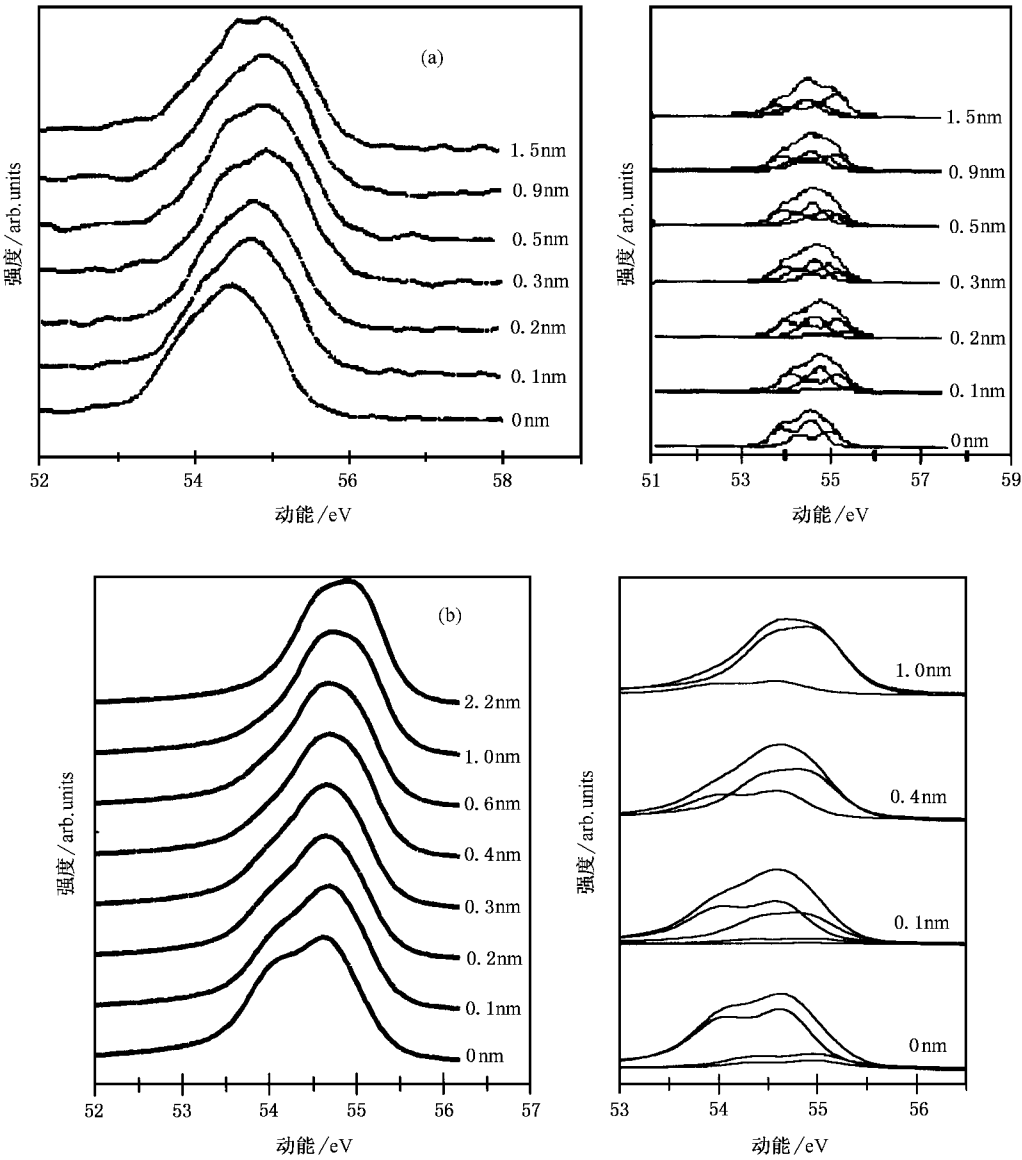


图 1 不同 Fe 覆盖度下未钝化样品(a)和钝化样品(b)的 As3d 发射谱及拟合结果

0.47 eV 处,并且反应峰强度随 Fe 覆盖度的增加而逐渐增强,而表面成分和体相成分强度减弱.在曲线拟合过程中,发现在 Fe 覆盖度为 1.9 nm 时反应峰强度已达到饱和,在覆盖度大于 1.9 nm 时峰形的变化来源于体态信号的相对减弱.不同 Fe 覆盖度下, S 钝化样品的 As3d 发射谱如图 1(b) 所示.曲线拟合显示 As3d 含有两个表面成分,分别位于体相成分高动能端 0.28 和 0.34 eV 处,这与未钝化样品的结果明显不同,说明经 S 钝化处理后,表面 As 原子的化学环境已发生明显变化.没有发现位于体相成分低动能端 2.0 eV 的 S-As 化合物,因为 S-As 化合物分解的临界温度为 360℃,经过 460℃ 高温退火处理, S-As 键被打破, S 原子与 Ga 原子形成桥键^[14].淀积金属 Fe 后,发现 As3d 高动能端不断展宽,表明 Fe, As 发生了化学反应.曲线拟合结果表明在 As3d 体相成分高动能端 0.47 eV 处存在反应峰,反应峰位置与图 1(a) 所示的 Fe/GaAs 的实验结果一致.随着 Fe 覆盖度的增加,反应峰越来越强,体相峰和表面峰迅速减弱,但反应峰强度在 0.06 nm 时已经饱和,表明 S 钝化处理后, As, Fe 反应已明显减弱.

在 S 钝化样品上淀积 Fe 时,随着 Fe 覆盖度的增加, GaAs 的价带特征逐渐丧失,代之而起的是 Fe 的价带特征.当 Fe 覆盖度达到 0.4 nm 时,价带谱(3d 电子)已表现出明显的金属价带特征(图 2(b)),而未钝化样品的价带谱在 0.9 nm 的覆盖度下金属性特征尚不完全(图 2(a)),表明 S 钝化处理极大地减弱了 As 原子的扩散行为.另外,由于 3d 电子决定了铁磁金属的磁学性质,因此,从价带谱的变化还可以得到界面的磁学特征.对于 S 钝化样品,当覆盖度超过 0.6 nm 时,观察到 Fe3d 峰明显被展宽(如图 3 所示),这是由于 3d 电子的磁性交换作用使能带分裂所致^[15],表明在覆盖度超过 0.6 nm 时,得到了磁有序的 Fe 薄膜,而未钝化样品的价带谱即使在 1.9 nm 的覆盖度下还未观察到价带峰被展宽的现象,因此,我们认为 S 钝化改善了界面磁性.有关的磁性测量实验结果也证实了这一推断^[16].

当金属在 GaAs 衬底上生长时,衬底元素向金属外延层中的扩散现象极为常见.对 Fe/GaAs 和 Co/GaAs 的研究结果也证实了存在衬底元素向金属外延层中的扩散和向表面层的偏析现象,参见文献[11,17].采用 S 钝化处理后,虽然衬底元素的扩散现象还存在,但扩散行为已得到明显抑制,如图 4 所示.因为衬底元素向金属层中的扩散是引起界面磁

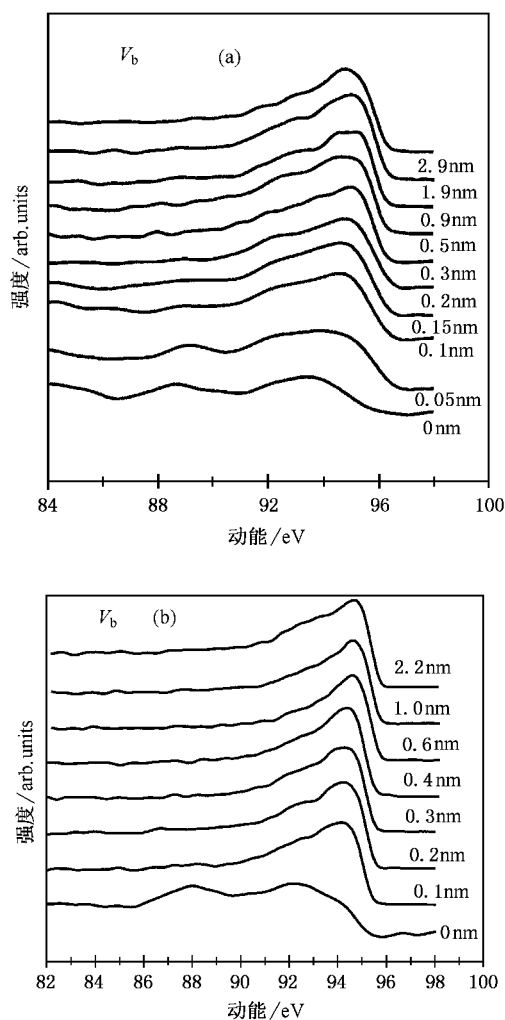


图 2 不同 Fe 覆盖度下未钝化样品(a)和钝化样品(b)的价带发射谱

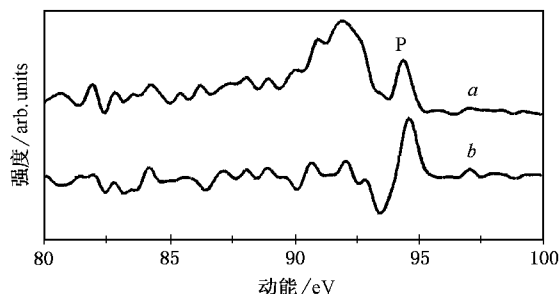


图 3 Fe 的覆盖度与价带差谱.曲线 a 表示 2.2 nm 覆盖度的 Fe 与 0.6 nm 覆盖度的 Fe 的价带差谱,曲线 b 表示 1.0 nm 覆盖度的 Fe 与 0.6 nm 覆盖度的 Fe 的价带差谱

性破坏的主要原因,我们阻止了衬底元素向金属外延层的扩散,因此,界面磁性得到了改善,

对衬底元素的扩散行为,我们认为衬底原子能

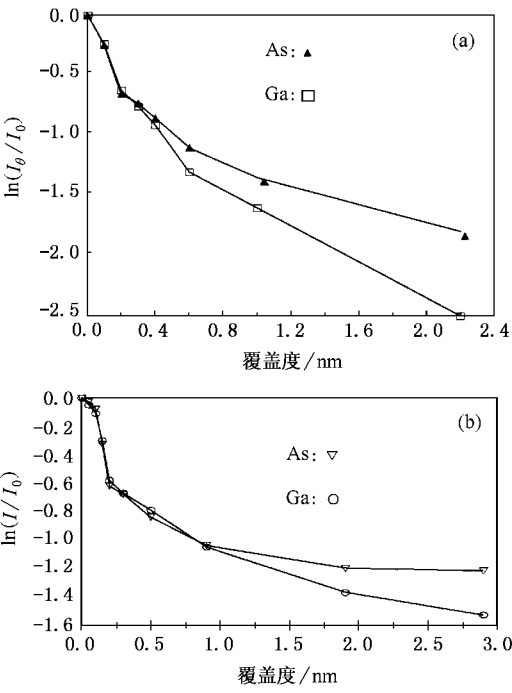


图4 在S钝化(a)和未钝化(b)GaAs(100)界面上As和Ga芯能级强度随铁覆盖度增加的衰减曲线

量具有一定的分布规律,处于较高能量状态的原子可能向外延层中扩散并形成一定的梯度分布.若某原子的能量 E 高于激活能 E_d ,则原子可以扩散到外延层中.若假设在 E_d 附近 ΔE 范围内具有能量 E 的状态数为 dN ,则处于激活状态的原子数为

$$\begin{aligned} N &= C \int_{E_d}^{\infty} e^{-E_d/kT} (E - E_d)^{-1/2} dE \\ &= C e^{-E_d/kT} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \\ &= C_0 e^{-E_d/kT}, \end{aligned}$$

其中 $\varepsilon = E - E_d$.因此,处于激活状态的原子数密度

可以表示为

$$\rho = \rho_0 e^{-E_d/kT}.$$

处于激活状态的原子向外延层中扩散,可以简单认为是沿衬底表面方向的一维扩散,满足下面的方程:

$$D = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\tau},$$

其中 D 为扩散系数, τ 为弛豫时间.

当 $x = 0$ 时, $\rho = \rho_0 e^{-E_d/kT}$;当 $x \rightarrow \infty$ 时, $\rho = 0$.因此,

$$\rho = \rho_0 e^{-E_d/kT} e^{-x/\sqrt{\tau D}}.$$

令 $l = \sqrt{\tau D}$,则

$$\rho = \rho_0 e^{-E_d/kT} e^{-x/l},$$

其中 l 为扩散长度.

从上式可见,衬底元素的扩散行为与激活能有关.我们认为:S钝化之所以能减弱As向金属外延层中的扩散,是因为S钝化提高了衬底元素的激活能所致.曾有报道S提高了CO在Ni表面扩散的激活能,并阻止了CO在Ni表面的扩散^[18],和本文的结果有类似的地方.

4 结 论

铁磁金属淀积到GaAs(100)表面,由于存在衬底元素向金属外延层中的扩散现象,界面磁学性质往往不尽理想.为了达到改善界面磁性的目的,我们采用CH₃CSNH₂钝化液处理GaAs表面,实验发现钝化处理阻止了衬底元素向金属外延层中的扩散,削弱了As与铁磁金属的反应,形成了较窄的反应层,并且改善了界面磁性,有关的磁性测量实验也支持本文的结果.

[1] G. A. Prinz, *Science*, **250**(1990), 1092.
[2] B. Henrich, J. A. C. Bland, *Ultrathin Magnetic Structures* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994).
[3] J. J. Krebs, B. T. Jonker, G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 2596.
[4] M. W. Prins, *J. Magn. Magn. Mater.*, **121**(1993), 152.
[5] R. F. C. Farrow, S. P. Parkin, V. S. Spereiosa, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 5315.
[6] A. Filipe, A. J. Schuhl, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 4359.

[7] G. W. Anderson, M. C. Hanf, P. R. Norton et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 2764.
[8] E. D. Lu, F. P. Zhang, S. H. Xu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 2282.
[9] F. P. Zhang, H. Z. Guo, P. S. Xu et al., *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 142 in Chinese [张发培、郭红志、徐彭寿等,物理学报 **49**(2000), 142].
[10] Y. G. Liao, P. Jin, Y. G. Li et al., *Acta Semicond. Sin.*, **20**(1999), 1004 in Chinese [廖友贵、金鹏、李乙钢等,半导体学报 **20**(1999), 1004].

[11] C.G. Zhu ,P. S. Xu ,W. G. Li *et al.* , *J. Vac. Sci. Tech.* , **21** (2001) , 125 [in Chinese] 祝传刚、徐彭寿、李伟刚等 ,真空科学与技术 **21**(2001) , 125 .

[12] S. Doniach , M. Sunjic , *J. Phys.* , **C3**(1970) , 285 .

[13] D. Mao , *Phys. Rev.* , **B45**(1992) , 1273 .

[14] Z. H. Lu ,M. J. Graham ,X. H. Feng *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **62** (1993) , 2982 .

[15] K. Schroder ,G. A. Prinz *et al.* , *J. Appl. Phys.* , **57**(1985) , 3669 .

[16] P. S. Xu , F. P. Zhang , C. G. Zhu *et al.* , *Acta Semicond. Sin.* , **21** (2000) , 340 [in Chinese] 徐彭寿、张发培、祝传刚等 ,半导体学报 **21**(2000) , 340 .

[17] F. P. Zhang ,P. S. Xu *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **47**(1998) , 692 [in Chinese] 张发培、徐彭寿等 ,物理学报 , **47**(1998) , 692 .

[18] X. D. Xiao , *Phys. Rev. Lett.* , **74**(1995) , 3860 .

INFLUENCE OF CH₃CSNH₂ PASSIVATION ON INTERFACE DIFFUSION
BETWEEN FERROMAGNETIC METALS AND GaAs^{*}

ZHU CHUAN-GANG¹⁾ XU PENG-SHOU²⁾ LU ER-DONG²⁾ XU FA-QIANG²⁾ PAN HAI-BIN²⁾

¹⁾*(Navy Submarine Academy , Qingdao 266071 , China)*

²⁾*(National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China)*

(Received 8 May 2001 ; revised manuscript rectived 10 June 2001)

ABSTRACT

The influence of CH₃CSNH₂ passivation on diffusion at interface between ferromagnetic metals and GaAs has been studied. The experimental results show that sulfur passivation can change the chemical environment of As element , prevent As from dif-fusing into ferromagnetic metal overlayer , weaken the reaction of As with ferromagnetic metals and enhance the magnetism of the interface. Furthermore , we discussed the reason that S passivation can prevent As atoms diffusion.

Keywords : sulfur passivation , semiconductor interface , electronic structure , magnetism

PACC : 7330 , 7530 , 7570 , 7650

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