第 45 卷 第 7 期 1996 年 7 月
1000-3290/96/45(07)/1178-07

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.45, No.7, July, 1996
©1996 Chin. Phys. Soc.

GaAs(001)表面外延生长 Mn 薄膜的 XPS 研究*

徐 敏 朱兴国[1)] 张 明 董国胜 金晓峰

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

(1995 年 4 月 3 日收到)

利用 X 射线光电子能谱的深度剖面技术,对不同衬底温度下分子束外延生长的 Mn 薄膜及其与 GaAs(001)衬底间的界面进行了元素组分和化学结合状态随深度变化的研究.实验发现衬底温度等于 400 K 时制备的 fcc-Mn/GaAs(001)体系中,fcc-Mn 层与 GaAs 衬底之间存在一层较厚的 Mn-Ga-As 的缓冲层;衬底温度等于 300 K(室温)时制备的 α-Mn/GaAs(001)体系中也存在类似的缓冲层,但它的厚度与 fcc-Mn 的情形相比要小得多;而当衬底温度等于 450 K 时制备的体系在 GaAs 衬底之上全部是 Mn-Ga-As 的合金,并不存在 Mn 占绝对优势的区域.结果表明生长中保持一定的衬底温度(约 400 K),以获得适当厚度的缓冲层,对于制备 fcc-Mn 是一个必不可少的条件.

PACC: 6848; 6855; 6114F

1 引 言

随着薄膜磁性的维度效应以及磁性多层膜的巨磁阻效应等新的物理现象的发现和人们日益认识到其广泛的应用潜力,薄膜的磁性研究已经成为当前凝聚态物理领域中一个非常活跃的前沿课题[1—3].

Mn 作为一种 3d 过渡族金属,由于其独特的性质,尤其受到重视,天然的 Mn 在不同的温度范围内存在 α,β,γ,δ 等四种相[4].它在 1025 K 之下的热力学稳定相是 α 相(复杂立方 A12 结构).γ 相存在于 1368—1407 K 之间,是一种简单面心立方结构(fcc 结构).曾经有人推测 γ-Mn 为反铁磁体,它的奈耳温度为 660 K[5,6].由于利用高温淬火或其他方法都不能直接获得室温下的亚稳态 γ-Mn,因此利用分子束外延技术制备室温下的亚稳态 γ-Mn,对于 γ-Mn(fcc-Mn)电子结构和磁性的研究具有重要的意义.

最近我们报道了在 GaAs(001)表面上制备室温下的亚稳态 fcc-Mn 的结果[7].外延生长的 fcc-Mn 的晶格常数为 0.362 nm,而衬底 GaAs 的晶格常数等于 0.562 nm,它的(001)表面的正方形元胞边长为 0.397 nm,所以淀积的 fcc-Mn 与 GaAs(001)表面的失配度达到 9.2%.同时我们还发现生长时 GaAs 衬底的温度对于能否制备 fcc-Mn 具有很大的影响.要制备 fcc-Mn 的单晶薄膜,GaAs 衬底的温度必须控制在 400 K 左右的一个窄的温度范

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 浙江工业大学基础部,杭州 310014.

围内.根据 X 射线衍射的结果,当衬底温度低于 350 K 时,制备得到的是 α-Mn;当衬底温度高于 425 K 时,制备得到的是一种具备 Mn_2As 结构的晶体;并且在 α-Mn/GaAs 和 fcc-Mn/GsAs 体系中也都发现其中含有 Mn_2As 结构的晶体.

为了解释上述实验现象,本文利用 X 射线光电子能谱深度剖面技术对于衬底温度 300,400 和 450 K 时外延生长的 Mn/GaAs(001)体系进行了组分分析,以便对 fcc-Mn 在 GaAs(001)表面上的分子束外延生长的机理有进一步的了解.

2　实验装置与实验方法

实验是在一台 VG-ESCALAB5 多功能电子能谱仪与国产分子束外延(MBE)装置的联机系统上进行的,样品可在分析室、预室和生长室之间自由传递,实现了在超高真空环境中完成对样品的制备与测试功能.分析室中配备有 X 射线光电子能谱(XPS),低能电子衍射(LEED)和俄歇电子能谱(AES)等装置.生长室配备有五个蒸发源,以及原位反射式高能电子衍射(RHEED)装置.XPS 采用 Al$K\alpha$ 线, $h\nu = 1486.6$ eV ,能量分析器为 150°球面分析器,总能量分辨率为 1.0 eV(单峰的半高宽).光电子的接收方向垂直于样品的表面.

试验所用样品的衬底是掺 Te(掺杂浓度为 8.6×10^{17} cm^{-3})的 n 型 GaAs,表面为(001)面.GaAs 按常规工艺清洗后,进入超高真空系统,经过 700 eV 氩离子轰击和 800 K 退火的反复处理,直至 LEED 和 RHEED 可见清晰的 GaAs(001)表面的(4×1)再构,并且 AES 观察不到 C,O 的沾污时为止.外延生长中,衬底的温度由贴于样品架背后的热电偶读数校准后给出,温度控制的精度在 2.5 K 之内.

蒸发所用的 Mn 源纯度为 99.99%,每次蒸发之前对源充分除气,以保证没有 C,O 的沾污,Mn 的蒸发速率由石英振荡器确定.在所有试验中,Mn 的蒸发速率均固定在 0.1 nm/min.

生长室的本底真空优于 3×10^{-8} Pa,蒸发过程中优于 1×10^{-7}Pa,预室和分析室的真空度皆优于 2×10^{-8}Pa.

本文涉及的样品分为三组,分子束外延生长中 GaAs 衬底的温度分别控制在 300,400 和 450 K,Mn 的淀积量为 12.5,14.5 和 8.0 nm,分别形成 α-Mn,fcc-Mn 和一种 Mn_2As 结构的晶体.这些样品制备后都直接送入分析室,进行 XPS 深度剖面分析.

3　实验结果与分析

采用 XPS 对样品的表面的组分作定量分析,然后再使用氩离子适当地刻蚀样品,反复进行上述过程可以探测到样品的元素组分及各元素的化学结合状态从样品表面到内部的变化.

在 XPS 测量中我们选择 $Mn2p_{3/2}$,$Ga2p_{3/2}$和 $As2p_{3/2}$三个芯态光电子峰对 Mn,Ga 和 As 进行元素组分分析,这是因为 $Ga2p_{3/2}$,$As2p_{3/2}$和 $Mn2p_{3/2}$这三个峰的平均自由程比较接近,探测深度比较一致.

根据 XPS 定量分析的原子灵敏度因子方法，Mn, Ga 和 As 的原子百分比浓度，由下式决定：

$$C_x = (I_x/S_x)/\sum_i (I_i/S_i),$$

其中 C_x 为样品中某元素的原子百分比浓度，I_x 为该元素的某一芯态峰的强度(扣除本底的峰的面积)，S_x 为该元素的原子灵敏度因子，分母中的累加号表示对样品中含的所有元素求和. 原子灵敏度因子的大小与该元素在此芯态能级的光电离截面、光电子的逃逸深度、谱仪和样品的具体情况有关. 本文所采用的原子灵敏度因子是通过实验测量本实验室的电子能谱仪的传输特性后加以校正给出的[8]. $Mn2p_{3/2}$, $Ga2p_{3/2}$和 $As2p_{3/2}$的原子灵敏度因子分别为 2.12, 4.18 和 5.80.

第一组试样是保持衬底温度为 400 K 制备的 fcc-Mn/GaAs(001)样品. 从 XPS 深度剖面分析的谱线来看，Mn 峰的强度从表面至衬底逐渐变弱；Ga 峰的强度从表面到衬底逐渐增强；而 As 峰在最表面处它的信号比较明显，然后逐渐减弱，在刻蚀深度为 1.5—4.5 nm 之间时几乎消失，此后强度又逐渐增强. 定量计算所得 Mn, Ga 和 As 的元素浓度分布如图 1 所示. 深度表示刻蚀掉的样品厚度，即离开原始样品最表面的距离.

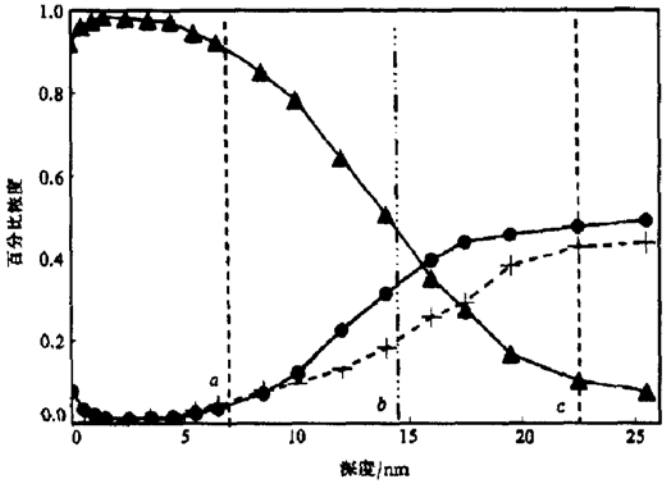


图 1 衬底温度 400 K 生长的 fcc-Mn/GaAs(001)体系的元素浓度分布 划线 a 为 0—7 nm fcc-Mn 层；划线 c 为 7—22.5 nm Mn-Ga-As 缓冲层；22.5 nm 以下为衬底区域；点划线 b (14.5 nm)为 Mn 的分子束外延生长淀积厚度；▲为 Mn；+ 为 Ga；● 为 As

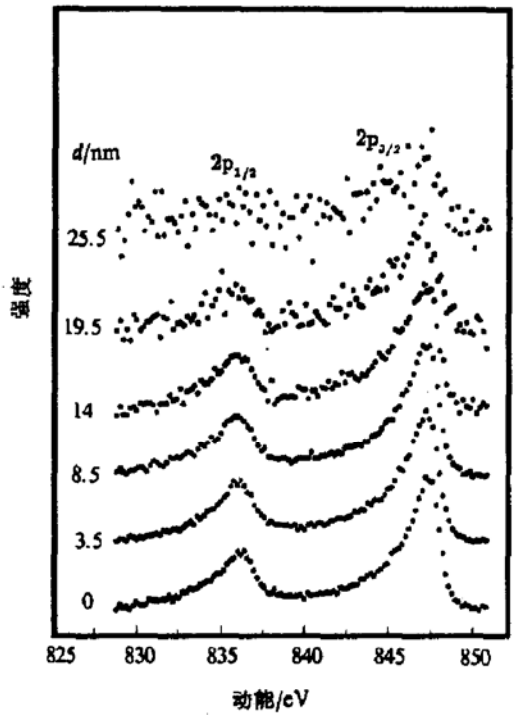
这个结果表明 fcc-Mn/GaAs(001)体系可大致分成三个区域：fcc-Mn 层(0—7 nm)、缓冲层(7—22.5 nm)和衬底区域(22.5 nm). 在 fcc-Mn 层，Mn 占绝对的优势，其含量超过 90%，另外在最表面层有少量的 As 的偏析. 衬底区域中 Mn 的含量低于 10%. 在两者之间出现了一个厚度约为 15.5 nm 含 Mn, Ga 和 As 的缓冲层，其中心位置在离表面 14.75 nm 处，与 Mn 的淀积厚度 14.5 nm 很接近. 缓冲层中 Mn 的含量从 7 nm 处的 90% 降至 22.5 nm 处的 10%，而 Ga, As 分别从 5% 和 5% 升至 43% 和 47%.

此外，还可以估计在 fcc-Mn/GaAs(001)最表面偏析的 As 的总量. 根据图 1 经简单计算，偏析的 As 的面浓度约为 5 atom/nm^2，也就是说即使把偏析的 As 原子全部铺在 fcc-Mn 的表面，也不能铺满它的最表面一层.

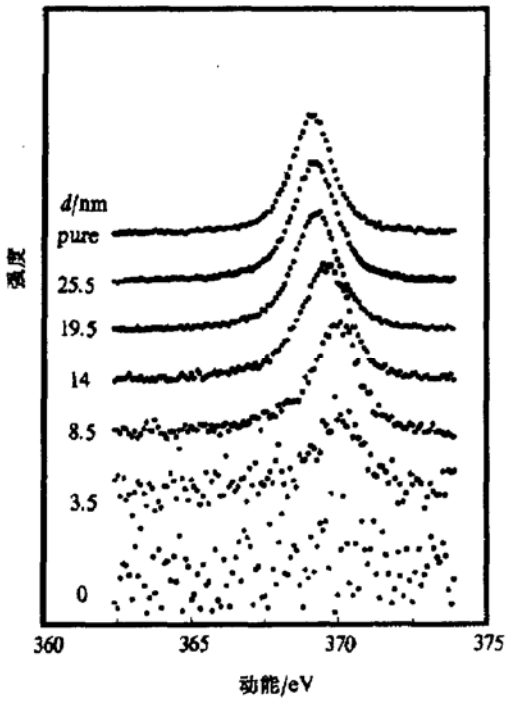
第一组试样的 XPS 深度剖面分析中得到的离表面不同深度处的 XPS 谱线如图 2 所示. 为便于比较峰位的变化，图 2 中的所有谱线已作过以下处理：(1)线性地扣除了本底；(2)按峰强度的极大值作了归一化的处理.

$Mn2p_{3/2}$,峰(图 2(a))的峰位变化并不明显. $Ga2p_{3/2}$峰(图 2(b))的峰位在表面附近的动能为 370.1 eV,从表面到衬底峰位逐渐向低动能端移动,至衬底时降为 369.2 eV,约减少了 0.9 eV. 当刻蚀深度达到 25.5 nm 之后,$Ga2p_{3/2}$谱与 GaAs 清洁表面谱之间几乎没有差别. $As2p_{3/2}$峰(图 2(c)),在最表面($d = 0$)它的峰位在 163.8 eV,至 $d = 3.5$ nm 峰位右移到了动能约 164.0 eV 处;而当 $d = 3.5$ nm 之后,$As2p_{3/2}$的峰位逐渐左移,至衬底深处 $As2p_{3/2}$谱几乎与清洁 GaAs 的表面 $As2p_{3/2}$谱重合,峰位也变为 162.7 eV,与 $d = 3.5$ nm 处相比,峰位动能大约降低了 0.3 eV.

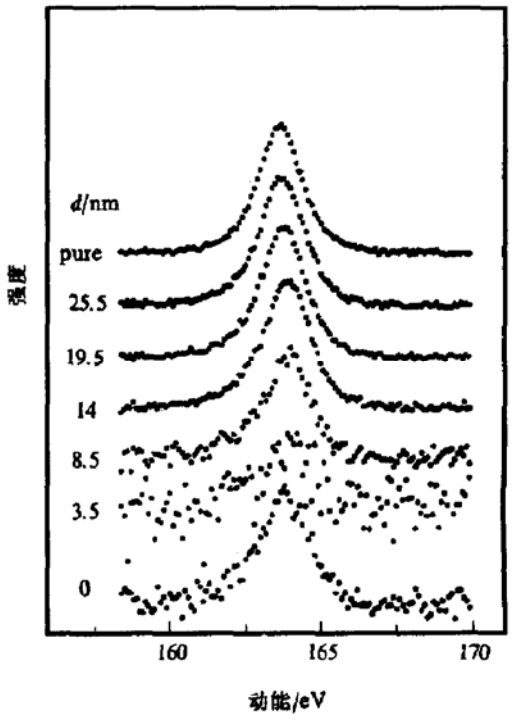
上述峰位的移动都可以从元素之间结合状况的变化来解释. 在 Mn, Ga 和 As 这三种元素中,Mn 的电负性最小,Ga 次之,As 的电负性最大,因而存在从 Mn 到 Ga,Ga 到 As 和



(a)Mn2p



(b)$Ga2p_{3/2}$



(c)$As2p_{3/2}$

图 2　衬底温度 400 K 生长的 fcc-Mn/GaAs(001)体系在不同深度的 XPS 谱　d 表示刻蚀深度,$d = 0$ 对应于最表面的 XPS 谱; *pure* 表示清洁 GaAs 衬底表面的 XPS 谱

Mn 到 As 的电子转移趋势. 对于 Ga,在 Mn 层中 Ga 处在一个 Mn 浓度很高的环境中,进

入缓冲层之后，Mn 的浓度逐渐降低，到了衬底区，Ga 就处在以 As 为主的环境中. 这样，Ga 从在 Mn 层中得到 Mn 的电子逐渐过渡至在 GaAs 衬底区域中反而提供电子给 As 为主，因而从表面到衬底 Ga 发射的 $2p_{3/2}$光电子结合能显著变小，动能变大，Ga 峰位就逐渐向低动能端移动近一个电子伏特. $As2p_{3/2}$峰位在 $d = 3.5$ nm 之后逐渐向左移动，同样是由于 As 从一个富 Mn 的环境逐渐过渡到富 Ga 环境造成的. 虽然 As 在富 Mn 的区域(如 Mn 层)及富 Ga 的区域(GaAs 衬底)中都是得到电子，但在富 Ga 的环境中它得到电子的能力弱一些，从而出射光电子的动能也就小一些，相应地峰位从 $d = 3.5$ nm 到衬底也就逐渐向低动能端移动；而 $d = 0$ 的 $As2p_{3/2}$的峰位动能比 $d = 3.5$ nm 的略为减少是由于样品最表面 As 的偏析造成的. 在最表面层，除了 As-Mn 结合之外，As-As 结合也不可忽视. 由于 As-As 结合的情形中，As 与 As 之间不发生电子的转移，因此最表面 $As2p_{3/2}$峰位动能反而比 $d = 3.5$ nm 处的低而靠近低动能端. Mn 与 Ga, As 之间的电子转移引起的 $Mn2p_{3/2}$能级的化学位移比较小，由于谱仪的能量分辨率不够高，不能探测到它的化学位移.

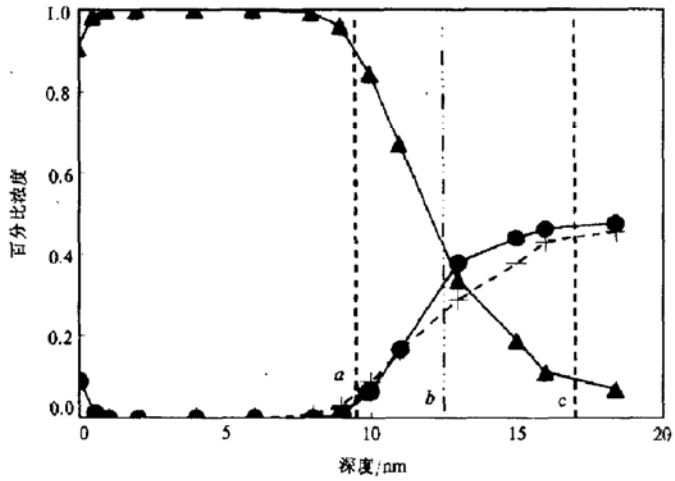


图3 衬底温度 300 K 生长的 α-Mn/GaAs(001)体系的元素浓度分布 划线 a 为 0—9.5 nm α-Mn 层；划线 c 为 9.5—17 nm Mn-Ga-As 缓冲层；17 nm 以下为衬底区域；点划线 b (12.5 nm)为 Mn 的分子束外延生长淀积厚度；其余说明同图 1

第二组试样为衬底温度为 300 K 时在 GaAs(001)表面上外延制备的 α-Mn, α-Mn/GaAs(001)体系的元素深度分布如图 3 所示.

图 3 表明在 α-Mn 和衬底之间，同样存在一个 Mn-Ga-As 的缓冲层. α-Mn 层的厚度约为 9.5 nm, Mn-Ga-As 缓冲层的厚度约为 6.5 nm, 缓冲层厚度与 α-Mn 层厚度之比约等于 0.7, 而在 400 K 温度下生长所得 fcc-Mn/GaAs (001)体系相应的比值等于 2.2. 两者相比，在 α-Mn 的情形中，缓冲层的厚度要窄得多.

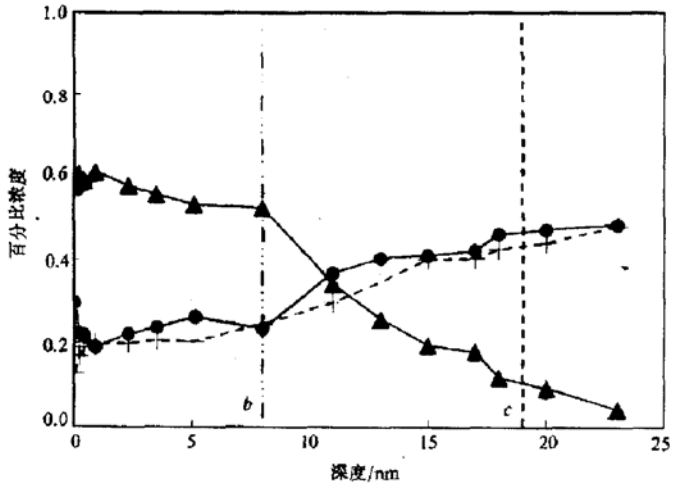


图 4 衬底温度 450 K 生长的样品的元素浓度分布 划线 c 为 0—19 nm Mn-Ga-As 合金；19 nm 以下为衬底区域；点划线 b (8 nm) 为 Mn 的分子束外延生长淀积厚度；其余说明同图 1

第三组试样为衬底温度为 450 K 在 GaAs(001)表面上淀积 Mn 获得的一种具有 Mn_2As 晶体

结构的 Mn-Ga-As 的晶体.

图 4 给出它的元素浓度分布,在 GaAs 衬底之上的整个区域可以认为是一个 Mn, Ga 和 As 的合金(缓冲层),并不存在 Mn 占绝对优势的区域.

这些结果说明在外延生长时改变 GaAs 衬底的温度,对于试样有很大的影响.在 XPS 深度剖析中,这个影响明显地体现在缓冲层的厚度上.缓冲层是淀积过程中,Mn, Ga, As 分别向衬底和表明扩散而形成的一个过渡区域.当衬底温度过低(小于 350 K),形成的缓冲层的厚度比较小,只能获得 α-Mn.当衬底温度较高(大于 425 K),Mn, Ga 和 As 之间的相互扩散加剧,不再出现 Mn 占绝对优势的区域,同样不能获得 fcc-Mn 层,只能形成 Mn, Ga 和 As 的合金.只有在温度为 400 K 左右的一段窄范围中,才能形成适当厚度的 Mn-Ga-As 缓冲层;制备 fcc-Mn.

正如引言中所指出的,fcc-Mn 与 GaAs(001)表面的失配达 9.2%,在两者中间出现一个具备 Mn_2As 结构的缓冲层,其(001)面的晶格常数等于 0.377 nm,当 fcc-Mn 层生长于其上时,其失配度就降为 4.1%.因此这个 Mn-Ga-As 缓冲层的存在对于在 GaAs(001)表面上外延生长 fcc-Mn 单晶层是有利的.

其次,虽然衬底温度等于 300 K 时,生长的 Mn/GaAs 体系中也存在一层 Mn-Ga-As 的缓冲层,但可能是由于它的厚度比较薄,不能够充分吸收淀积生长 fcc-Mn 时所需的由于晶格畸变而引起的形变能,因而不能支撑 fcc-Mn 的生长,而只能获得 α-Mn.

4　结　　论

本文利用 XPS 剖面分析技术对在不同衬底温度下生长的 Mn/GaAs(001)体系的研究表明,在衬底温度等于 400 K 时生长的 fcc-Mn/GaAs(001)体系是一个复杂的 sandwich 结构.在 fcc-Mn 层与衬底之间,存在一个较厚的含有 Ga, As 和 Mn 的缓冲层;并且通过与其他衬底温度下(300 K, 450 K)生长的样品相比较,表明只有在适当的衬底温度下(约 400 K),形成一个适当厚度的缓冲层,才能在 GaAs(001)表面上成功制备室温下的亚稳态 fcc-Mn.

[1]　R. M. White, *Science*, **4708**(1985), 11.
[2]　M. N. Baibich, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2472.
[3]　C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 2700.
[4]　R. J. Tebble and D. J. Craik, Magnetic Materials (Wiley Interscience, 1969), p. 61.
[5]　G. E. Bacon *et al.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A241**(1957), 223.
[6]　J. L. Fry *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 868.
[7]　朱兴国等,半导体学报,**14**(1993),718.
[8]　俞鸣人等,应用科学学报,**2**(1984),140.

AN XPS STUDY OF Mn THIN FILMS GROWN ON GaAs(001) SURFACE

XU MIN ZHU XING-GUO ZHANG MING DONG GUO-SHENG JIN XIAO-FENG
(*T. D. Lee Physics Laboratory, State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai* 200433)
(Received 3 April 1995)

ABSTRACT

The composition depth profiles of the Mn thin films grown on GaAs(001) surface using MBE technique are studied with X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The experimental results show that the fcc-Mn/GaAs(001) system grown on a 400 K substrate has a sandwich structure with a Mn-Ga-As buffer layer located between the fcc-Mn layer and the GaAs substrate; the α-Mn/GaAs (001) system grown on a 300 K substrate also has a similar buffer layer which is much thinner than that of the fcc-Mn/GaAs(001) system; and the system grown on a 450 K substrate is a Mn-Ga-As alloy beyond the GaAs substrate and it has no Mn-dominated area. It is concluded that to keep the substrate at a proper temperature(400 K) during growth to obtain a suitable thickness of buffer layer is an essential requirement to grow fcc-Mn on GaAs(001) surface.

PACC: 6848; 6855; 6114F