

Co 在 GaAs(001) 表面的分子束 外延及其结构研究^{*}

吴义政 丁海峰 敬 超 吴 镒 刘国磊 董国胜 金晓峰[†]

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

(1997 年 7 月 7 日收到; 1997 年 8 月 28 日收到修改稿)

报道了用高能电子衍射研究 Co 在 GaAs(001) 表面上分子束外延生长的实验结果. 发现当生长温度为 150 ℃ 时, Co 膜的外延可以分为三个阶段: 最初的 3 nm Co 膜的晶体结构是体心立方亚稳相; 接下来的 4 nm 是复杂的多相结构; 从 7 nm 往后, Co 膜则是单晶的六角密堆积结构热力学稳定相. 这一新的实验结果, 澄清了前人有关这一体系外延层晶体结构的矛盾之处, 并清晰地建立了 Co 在 GaAs(001) 表面外延生长的物理图象.

PACC: 6855; 8115

1 引 言

3d 铁磁金属在半导体衬底上的外延, 对于金属磁性本质的深入探索及新器件的研制与开发都具有重要意义, 是当前薄膜磁学的一个研究热点^[1]. 与 3d 铁磁金属在金属衬底上外延相比, 铁磁-半导体异质结构的外延生长机理比较复杂, 至今没有统一的认识, 许多疑问有待进一步澄清^[2].

金属 Co 的热力学稳定相是六角密堆积(hcp)结构, 加热至 700 K 发生马氏体相变, 变成面心立方(fcc)结构. Prinz^[3]等 1985 年在 GaAs(110) 表面外延生长出原先自然界中不存在的 Co 的体心立方(bcc)亚稳相结构, 立刻引起人们的极大兴趣. 随后, 在 1993 年, Cavendish 实验室的 Blundell 等^[4]发现 Co 在 GaAs(001) 衬底上的外延与 Prinz 在 GaAs(110) 衬底上的很不一样, 说明 Co 的外延生长与衬底取向和表面制备方法有很强的依赖关系. 他们用原位高能反射电子衍射(RHEED)的测量结果表明: 对于 150 ℃ 的生长温度, Co 膜的结构在最初的 3 nm 之内为单晶的 bcc 亚稳相结构, 而当厚度超过此值之后开始出现多晶 hcp 结构^[4]. 时隔两年后, 同一实验室的 Gu 等^[5]利用透射电子衍射方法, 对相似生长条件下得到的 Co 进行了研究, 否定了上述结论. 他们认为, 在 GaAs(001) 表面外延生长的最初 5 nm Co 的结构是一个双畴的 hcp 结构. 但遗憾的是, 他们在生长过程中并没有用 RHEED 进行实时监控, 因此人们很难判断, 究竟是 Blundell 等原先的解释有问题,

^{*} 国家自然科学基金、国家杰出青年科学基金、国家教育委员会博士学科点专项科研基金和上海市科学技术委员会青年科技启明星计划资助的课题.

[†] 通讯联系人.

还是 Gu 等所得到的样品与前者不同. 总之, 这是一个有争议的问题.

我们利用原位 RHEED 方法, 对 Co 在 GaAs(001) 表面生长进行了详细的研究. 我们的实验结果表明, 对于 150 °C 的生长条件, 当 Co 的厚度不超过 3 nm 时, Co 的外延层是 bcc 单晶结构; 而 Co 的厚度超过 3 nm 后, 开始出现 hcp 的多晶结构; 在厚度达到 7 nm 后, Co 膜的生长则是单晶 hcp 结构. 由于在实验中, 我们既观察到了单晶 bcc 结构又观察到了单晶的 hcp 结构, 而且还看到从 bcc 至 hcp 的过渡过程, 因此可以澄清上述二项实验的矛盾, 并清晰地建立起 Co 在 GaAs(001) 表面外延生长的物理图象.

2 实验方法

本实验是在一台大型电子能谱与分子束外延的联机系统上完成的, 有关该系统的详细描述见文献[6]. 掺 Te 的 n 型 GaAs(001) 衬底经常规工艺清洗后, 放入超高真空系统. 表面清洁采用反复的 800 eV 氬离子轰击和 550 °C 退火, 直至出现清晰的 (4×1) RHEED 图样, 同时用俄歇电子谱检测确认表面没有 C, O 玷污. 蒸发所用的 Co 源纯度为 99.99%, 每次蒸发前都进行了充分除气, 蒸发速率由石英晶体振荡器定标. Co 的蒸发速率固定在 0.2 nm/min. 生长室的本底真空度优于 3×10^{-8} Pa, 蒸发过程中优于 3×10^{-7} Pa.

3 实验结果与讨论

将上述处理清洁的 GaAs(001) 表面加热至 150 °C, 并恒定在此温度下进行 Co 膜的外延生长. 生长的全过程由原位的 RHEED 沿 GaAs[$\bar{1}\bar{1}0$] 方向实时监控. 实验结果表明, Co 膜在 GaAs(001) 表面的生长存在三个阶段, 分别对应了外延 Co 膜的三种不同状态. 第一阶段是当 Co 膜的蒸发开始之后, 衬底的 RHEED 图样变弱, 新的衍射花样伴随出现并变得清晰, 直到 Co 膜的厚度为 3 nm 衍射图样基本上不变. 图 1(a) 给出了对应该阶段 Co 膜生长的典型 RHEED 图样. 根据图中清晰的高对称排列的点状衍射花样不难推断, Co 膜在该阶段是以单晶形态并且以三维岛状的形式生长在衬底上. 这一特点与其他 3d 金属在半导体表面上外延是类似的. Co 膜生长的第二阶段发生在 Co 膜的厚度超过 3 nm, 此时从 RHEED 图样中不仅观察到有圆环状的多晶衍射图样的出现, 而且还看到了在原来的衍射图样上叠加了另一套单晶衍射斑点. 因此, 该阶段的 RHEED 图样显得比较复杂. 这样的图样大约可以持续到 Co 膜厚度为 7 nm. 图 1(b) 给出了这一阶段的典型 RHEED 图样照片, 由此可以看出, Co 膜在该阶段不完全是以单晶形态而是部分地以多晶形态生长, 并且出现了不同于第一阶段观察到的另一种 Co 膜结构相. Co 膜生长的第三阶段发生在 Co 膜厚度超过 7 nm, 多晶衍射环的强度变得很弱, 而只剩下一套规则排列的衍射图样. 图 1(c) 给出了该阶段 Co 膜生长的典型 RHEED 图样照片. 由此可以看出, Co 膜在该阶段中基本上又以单晶形态生长在衬底上. 但与第一阶段 Co 膜的晶体结构相比, 它们显然是两种完全不同的结构. 从上所述, 第二阶段正是 Co 膜从第一种晶体结构到第二种晶体结构的过渡阶段.

接下来将确定在 GaAs(001) 表面外延生长的这两种 Co 膜的晶体结构. 对于 3d 金属

在半导体衬底上外延生长所出现清晰的点状 RHEED 图样,我们曾提出过一个简洁的方案,可准确地将外延膜的晶体结构类型确定下来^[7].

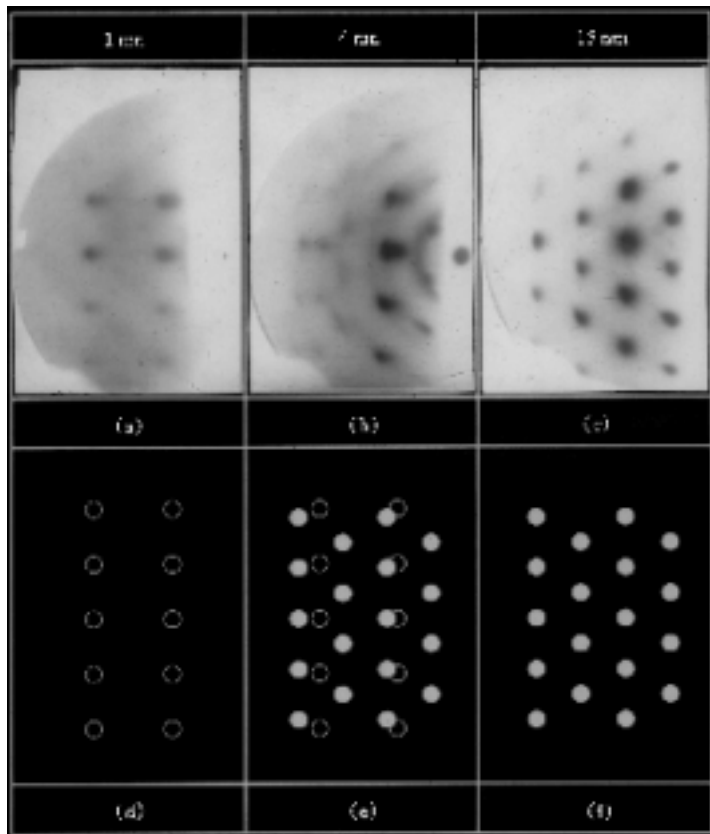


图1 实验过程中得到的 RHEED 图样及其理论图(电子束平行于 GaAs $[1\bar{1}0]$) (a), (b), (c)为实验结果, (d), (e), (f)为理论计算结果. $\circ$ 为 bcc Co 衍射图, $\bullet$ 为 hcp Co 衍射图

假设图 1(a)对应的是 bcc Co 膜,而且是以 $[100](001)_{\text{Co}} // [100](001)_{\text{GaAs}}$ 方式排列在 GaAs(001)衬底上,那么理论计算表明,我们应该看到如图 1(d)所示的 RHEED 图样.这显然与图 1(a)实际观察到的结果相符.实验中,我们还观察了高能电子沿着 GaAs $[100]$ 方向入射后的衍射图样,它与我们沿该方向计算所得的衍射图也完全相符.因此,可以非常肯定地说,Co 在 GaAs(001)表面外延的第一阶段确实是以 bcc 亚稳态结构存在.这一结果与 Blundell 等所得结果是一致的.

在 Co 膜厚度大于 3 nm 之后, bcc 亚稳态结构的单晶外延生长无法持续下去,开始出现了多晶 Co 膜的生长.从图 1(b)中可以看出,第二阶段的结构比较复杂.因此首先确定第三阶段的外延层结构.我们发现,Co 的 hcp 结构的 $(\bar{1}2\bar{1}0)$ 面构成一个长为 0.434 nm、宽为 0.407 nm 的长方形,如图 2(a)所示.当 hcp Co 的几何排列与 GaAs(001)的关系如图 2(b)所示,即 $(\bar{1}2\bar{1}0)[0001]_{\text{Co}} // (001)[1\bar{1}0]_{\text{GaAs}}$ 时,恰好大致晶格匹配,两边的失配率分别为

8.6%和1.8%.当 hcp Co 在 GaAs(001)上的排列如图 2(b)时,其理论计算衍射图样如图 1(f)所示,这与实验结果(图 1(c))完全一致.但是这一 RHEED 图样是否能证明或否定如 Gu 等所提出的同时存在另一个 $(\bar{1}2\bar{1}0)[0001]_{\text{Co}} // (001)[110]_{\text{GaAs}}$ 的 hcp Co 的畴结构呢?若存在,那么根据理论计算,双畴结构的衍射图样应该如图 3 所示,在衍射图样中应该出现衍射点的分裂,同时第二排衍射点变得比第一排更亮.而我们的实验结果并没有发现衍射点的明显分裂,但确实观察到第二排衍射点强度特别地亮.因此第三阶段的 hcp 结构究

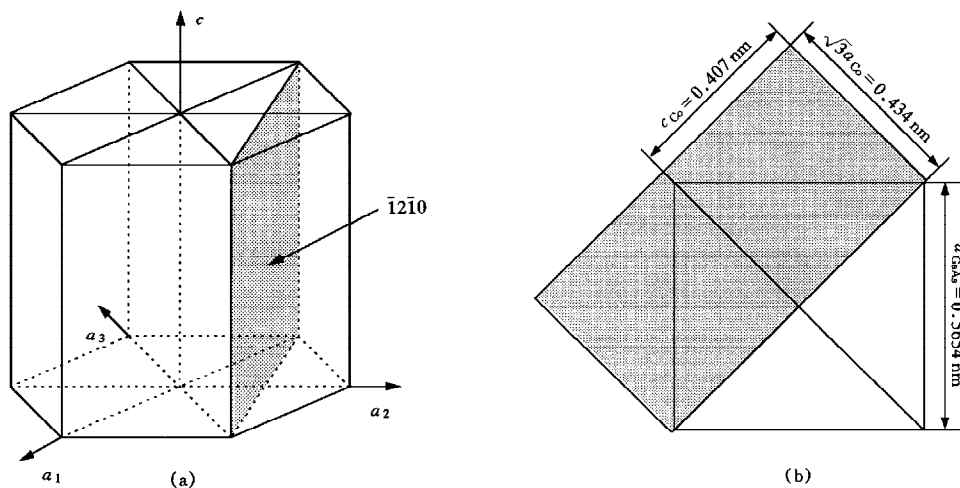


图 2 (a)为 hcp Co 晶体结构图, (b)为 hcp Co 在 GaAs(001)面上的排列

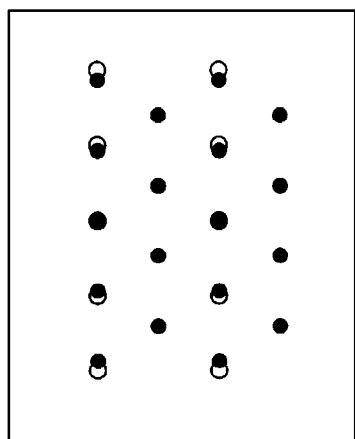


图 3 双畴结构的 hcp Co 的理论 RHEED 衍射图 ●为电子束平行于 $[0001]_{\text{Co}}$ 的衍射图, ○为电子束平行于 $[10\bar{1}0]_{\text{Co}}$ 的衍射图

竟是单畴还是双畴,有待用进一步的实验加以区分.

Co 在 GaAs(001)表面外延的第一阶段与第三阶段结构分别为 bcc 与 hcp 结构.第二阶段实际是从 bcc 结构向 hcp 结构的转变过程,对应的 RHEED 衍射图样实际是前两种结构衍射图样的叠加,如图 1(e)所示.如果考虑到转变过程中会伴随一定的多晶结构出现,从而在衍射图样中会出现多晶衍射环,理论衍射图样与实验结果是一致的.当生长到一定厚度时,从 bcc 结构向 hcp 结构的转变完全结束,就只有单晶的 hcp 结构的稳定生长.

现在,我们将上述所得结果与前人在这方面的工作作一比较,旨在建立 Co 在 GaAs(001)外延生长清晰的物理图象. Cavendish 实验室较早的这项工作(即 Blundell 等的工作),利用高能电子衍射沿 GaAs $[1\bar{1}0]$ 方向实时监测,认为 Co 在 3 nm 之前是以 bcc 的结构生长.我们的工作肯定了他们的这一结论是正确的,

这对应于上述 Co 膜生长的第一阶段.由于缺乏仔细的分析,比如他们没有观察高能电子

沿[100]方向入射后的衍射图样,也没有用理论计算来确认所观察到的衍射图样,因此他们对自己所得的 bcc 结构并无把握.随后,Gu 等工作对上述结论进行了否定,他们利用透射电子显微镜的衍射象,推测 Co 在 GaAs(001)表面外延生长的最初 5 nm 的结构是一相互垂直的 hcp 双畴结构.但是非常遗憾的是后一项工作没有对 Co 膜的生长进行 RHEED 图样的实时监控.因此,它实际上无法否定前一项工作所观察到的客观存在的 bcc 结构的 RHEED 图样.特别是在他们的透射电子显微镜的衍射象中,除了能观察到 hcp 结构所引起的衍射斑点之外(以一畴占绝对主导地位),实际上也能发现在 GaAs 的 (400)类型衍射斑点附近存在明显变化.根据我们的理论计算,这恰恰对应了 bcc Co(200)类型衍射点的贡献,而他们却未作仔细的分析.因此,根据我们的实验结果不难判断,实际上他们观察到的是第二阶段的 Co 膜结构,即由 bcc 和 hcp 结构叠加在一起的结构.另外,Blundell 等在 Co 膜厚度超过 7 nm 后并未观察到如我们实验中所观察到的单晶 hcp Co 的清晰的 RHEED 衍射图样.我们认为这是由于他们未能很好地控制 GaAs(001)表面处理及生长条件等技术因素.

4 结 论

根据上述实验结果,可以得到以下结论:Co 在 GaAs(001)表面外延生长可以分为三个阶段:第一阶段是 bcc Co 结构的外延生长,第二阶段是 bcc 和 hcp Co 结构共存并相互转换的中间过程,第三阶段是 hcp Co 结构的外延生长.这一结论澄清了以往有关 Co 在 GaAs(001)表面外延生长的一些相互矛盾之处,为进一步深入研究其磁性提供了基础.

- [1] G.A. Prinz, in *Ultrathin Magnetic Structures II*, eds. by B. Heinrich, J.A.C. Bland (Springer, Berlin, 1994), pp. 1—44.
- [2] X. Jin, Yong Chen, X.W. Lin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 2455.
- [3] G.A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 1051.
- [4] S.J. Blundell, M. Gester, J.A.C. Bland *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 5948.
- [5] E. Gu, M. Gester, R.J. Hicken *et al.*, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 14704.
- [6] 朱兴国、张 明、徐 敏等, *半导体学报*, **14**(1993), 719.
- [7] X. Jin, M. Zhang, G.S. Dong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 3078.

MOLECULAR BEAM EPITAXIAL GROWTH AND STRUCTURE OF COBALT FILM ON GaAs(001) SURFACE

WU YI-ZHENG DING HAI-FENG JING CHAO WU DI LIU GUO-LEI

DONG GUO-SHENG JIN XIAO-FENG

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

(Received 7 July 1997; revised manuscript received 28 August 1997)

ABSTRACT

By using in-situ reflection high energy electron diffraction, the epitaxial growth of Co films on GaAs(001) surface is studied. When the growth temperature was 150 °C, the growth process of Co films can be divided into three stages. The crystal structure of the first 3 nm of the Co film is body-center-cubic(bcc) metastable phase. Then the next 4 nm film is a complicated polycrystalline phase. After the thickness exceeds 7 nm, the Co film is a single-crystalline hexagonal-close-packed(hcp) stable phase. This new result clears up the controversy in former experiments about the structure of the Co epilayer, and establishes, for the first time to our knowledge, a clear physical picture of the epitaxial growth of Co films on GaAs(001).

PACC: 6855; 8115