

Co/GaAs(100)界面形成以及 Co 超薄膜 磁性质的研究^{*}

张发培^{1),2)} 徐彭寿¹⁾ 徐发强¹⁾ 陆尔东¹⁾ 孙玉明¹⁾

张新夷¹⁾ 朱警生²⁾ 梁任又²⁾

¹⁾(中国科学技术大学合肥国家同步辐射实验室,合肥 230029)

²⁾(中国科学技术大学结构分析开放实验室,合肥 230026)

(1997 年 8 月 21 日收到)

利用同步辐射光电发射和铁磁共振(FMR)研究了 Co/GaAs(100)界面形成以及 Co 超薄膜的磁性质.结果表明,在低覆盖度(约为 0.2 nm)下,Co 吸附原子与衬底发生强烈的界面反应,在覆盖度为 0.9 nm 时,形成稳定的界面.从衬底扩散出的 Ga 原子与 Co 覆盖层合金化,而部分 As 原子与 Co 原子发生反应,形成稳定的键合,这些反应产物都停留在界面处很窄的区域(0.3—0.4 nm)内.另一部分 As 原子偏析在 Co 覆盖层表面.结合理论模型,详细地讨论了界面结构及 Ga, As 原子的深度分布.FMR 结果表明,生长的 Co 超薄膜具有较好的单晶特性和化学均一性.

PACC: 7330; 7360D; 7650; 7570

1 引 言

过渡金属超薄膜和多层膜的研究正成为人们感兴趣的领域.在半导体衬底(如 GaAs, Si)上生长磁性薄膜可能实现半导体器件与磁存储器的逻辑耦合,并有利于大规模的工业应用.从基础研究角度看,在半导体上生长磁性薄膜及多层膜,更便于进行多种磁性质(如磁传输性质和磁各向异性)的测量,因而引起人们的重视.目前已在 GaAs(100)和(110)面以及 ZnSe 衬底上生长出单晶的 Fe, Co 膜^[1-4],并进行了深入的结构和磁性质测量的工作.由于磁性薄膜的性质依赖于薄膜的结构应力、薄膜与衬底的相互作用,为了生长高质量的磁性薄膜,必须对磁性金属/半导体界面性质进行很好的控制.为此,必须深入研究其界面形成,界面反应等界面特性.然而至今,这方面的研究还进行得不多,只有 Weaver 等^[5,6]对 Fe/GaAs(110)和 Co/GaAs(110)界面的研究.本文利用同步辐射光电发射研究了 Co/GaAs(100)-(4×1)表面的界面形成和界面结构,并利用铁磁共振(FMR)测量了生长 Co 膜的磁性质.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

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 2.67×10^{-8} Pa. 为了获得高的表面灵敏度,光子能量选为 100 eV,分辨率 $(E/\Delta E) \approx 500$.

n 型 GaAs(100)单晶片经过抛光和常规的化学处理后,传入超高真空室.最终的清洁采用 800 eV Ar⁺溅射,并在 500 ℃退火.经过几次循环,X 射线光电子能谱仪(XPS)检测 GaAs 表面,没有发现 C,O 的污染,同时观察到清晰的(4×1)低能电子衍射(LEED)图样.采用电子束加热将高纯(99.95%)的金属 Co 原位蒸发到 GaAs(100)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 3×10^{-7} Pa,XPS 和价带谱检测,没有发现 C 和 O 的污染.

As 3d, Ga 3d 芯能级谱采用最小二乘法拟合,主要参数见表 1.线型采用 Voigt 函数(Gauss 函数和 Lorentz 函数的卷积),固定参数为自旋-轨道耦合分裂值及 Lorentz 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,线型采用 D-S 不对称峰形^[7].

表 1 GaAs(100)清洁表面的 As 3d, Ga 3d 芯能级谱的拟合参数(能量单位为 eV)

	Ga 3d	As 3d
Spin-orbit splitting	0.44	0.69
Branching ratio	1.5	1.5
Gauss 线宽	0.42	0.45
Lorentz 线宽	0.2	0.2
BE shift of S1	0.34	-0.35
BE shift of S2	-0.37	

FMR 测量在室温下进行,所用频率为 9.75 Hz.样品从超高真空室取出前,在 Co 膜表面沉积 3 nm 的 Cu 膜来阻止 Co 膜在空气中的氧化.测量时外加磁场从 0 扫至 7×10^6 A/4πm,旋转样品使其与外场平行或垂直.FMR 信号为 FMR 吸收系数对磁场的微分(dχ''/dH).

3 结果与讨论

3.1 Co/GaAs(100)界面形成与结构

图 1 是室温形成的 Co/GaAs(100)界面在不同 Co 覆盖度下 Ga 3d(a),As 3d(b)芯能级谱,及其用最小二乘法拟合的分解谱.所有谱已用多项式扣除本底且高度归一化.由图 1 可见,清洁表面的芯能级谱可分解为体原子贡献峰(记为 b)和表面原子贡献峰(记为 s),详细的拟合结果见表 1.对 As 3d,表面发射峰相对于体发射峰向高动能端(低结合能端)移动 0.35 eV,这与文献[8]报道的 GaAs(110)的结果符合得很好.而对于 Ga 3d,则需用体发射峰 b 和两个表面发射峰(记为 s1, s2)拟合才能得到合理的结果,其中 s1 峰相对于 b 峰向低动能端位移 0.34 eV,而 s2 却向高动能端移动 0.37 eV,这也与 Le Lay 等^[9]在再构的(4×2)GaAs(100)表面的结果类似,他们将 s1, s2 归于 Ga 原子面上两种不等价的 Ga 位置的贡献.然而我们的样品表面再构为(4×1),且 As 3d 和 Ga 3d 芯能级强度比为 1.05,与解理的(110)表面类似,排除了存在表面偏析 Ga 或 Ga 岛的可能性.因此可以认

为该样品的再构表面也存在两种不等价的 Ga 位置, s_2 发射峰来源于周围失去一对 Ga 原子的 Ga 的贡献.

沉积 Co 覆盖层后, Ga 3d, As 3d 表面发射峰迅速减弱, 当 Co 覆盖度达到 0.2 nm 时, 表面峰已经消失, 这表明低覆盖度下, Co 吸附原子已与 GaAs 衬底发生强烈的界面反应. 谱分解显示, Ga 3d, As 3d 发射的高动能端出现新的发射峰(记为 r), 强度随覆盖度的增

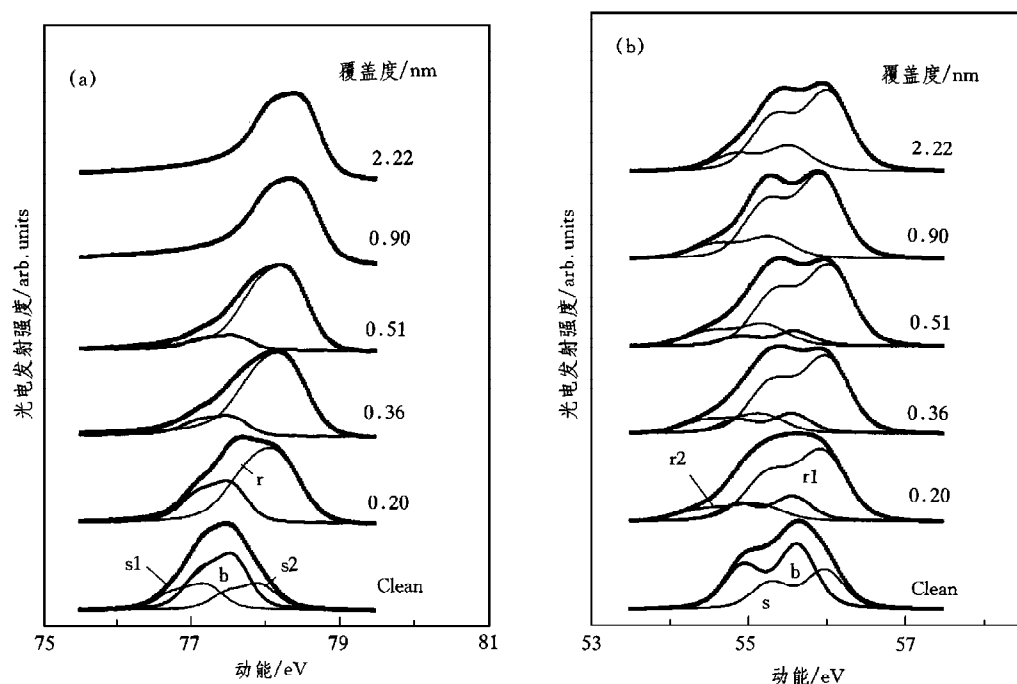


图1 不同 Co 覆盖度下的 Co/GaAs(100)界面的 Ga 3d(a)和 As 3d(b)的芯能级谱. 表面、体的和反应发射峰分别用 s, b, r 表示, 光子能量 $h\nu$ 为 100 eV

大而增强, 它们分别来源于与 Co 反应的 As 原子以及 Co 合金化的 Ga 原子的贡献, 其 Gauss 线宽大于体发射峰的线宽, 反映了界面处化学成分和结构的不均一性. 0.2 nm 的覆盖度时, Ga 反应峰已迅速向低结合能端移动 0.68 eV, 覆盖度达到 0.9 nm 时, 相对于体峰位移 0.85 eV. 由于 Ga 的电负性高于 Co, Ga 3d 反应峰结合能的强烈变化表明随着 Co 覆盖度的增加, 从衬底上扩散出的 Ga 原子不断进入 Co 的基体, 并被稀释, 使 CoGa 合金的组分连续变化, 从而引起结合能的移动. 然而当覆盖度大于 1 nm 后, Ga 3d 反应峰的结合能变化很小(低于 0.05 eV), 同时其 Gauss 线宽变小(约为 0.45 eV), 这表明此时从衬底扩散出的 Ga 原子停留在界面处很窄的范围内, 处于较稳定的化学环境中, 可以认为界面反应已经完成. 这也可以从 Co 的价带谱进一步得到证实(谱图没有给出), Co 覆盖度为 0.51 nm 时, Co 3d 已出现金属的特征, 达到 0.9 nm 时, 出现完全金属化的 Co 发射峰, 表明沉积的 Co 膜已形成金属膜.

另一方面, As 3d 反应峰的位置不随覆盖度的增加而变化(处于低结合能端 0.41 eV 处, 低覆盖度时与表面峰 s 难以分解开), 这说明 Co—As 键相对稳定. 同时 As 3d 高结合

能端(高于 b 峰 0.35 eV)出现一新的发射峰(记为 r_2),在高覆盖度时,移至高结合能端 0.2 eV 处,根据电负性分析,该峰为元素 As 的发射峰,即出现表面偏析 As,这与 Weaver 等^[6]的 Co/GaAs(110)的结果一致.为了进一步证实表面偏析 As 的存在,我们将 Co 覆盖层吸附不同剂量的氧,图 2 是不同暴氧量下的 As 3d 芯能级谱.由图 2 可见,当暴氧量为 $5.5\text{ L}(1\text{ L}=1\text{ monolayer/s})$ 时,在结合能相对于 As 3d 体发射峰高 2.8 eV 处出现一新的发射峰,由其结合能值推知,它为 AsO 中的 As 3d 发射峰,暴氧量达到 31 L 时,该发射峰进一步增强,这表明表面偏析的 As 被氧化,形成 AsO 层.另外大剂量氧的吸附也使从 Co 覆盖层下 As 原子发射的光电子被阻止,使 As 3d 反应峰变弱.此外,没有检测到 Ga 3d 的信号,表明覆盖层表面没有 GaO 形成.

图 3 是不同的 Co 覆盖度下 Ga 3d, As 3d 的各分解谱的强度以及累积强度的衰减曲线(由图 1 推出),由图 3 可见, Ga 3d 累积强度随覆盖度增加迅速减弱,覆盖度大于 0.5 nm 后,近似满足一指数关系($e^{-x/\lambda}$), $\lambda \approx 0.5\text{ nm}$,接近于 As 3d, Ga 3d 芯能级上发射出的光电子的平均自由程(约为 0.45 nm),这进一步说明,与 Co 基体合金化的 Ga 原子停留在界面处很窄的范围内,被沉积的 Co 覆盖.另一方面, As 3d 反应峰强度和累积强度随覆盖度的增加衰减很慢.由于界面反应已在低覆盖度时完成,因而可以认为,界面附近与 Co 反应的 As 原子可进一步向 Co 基体中扩散,并“溶解”于 Co 基体中.

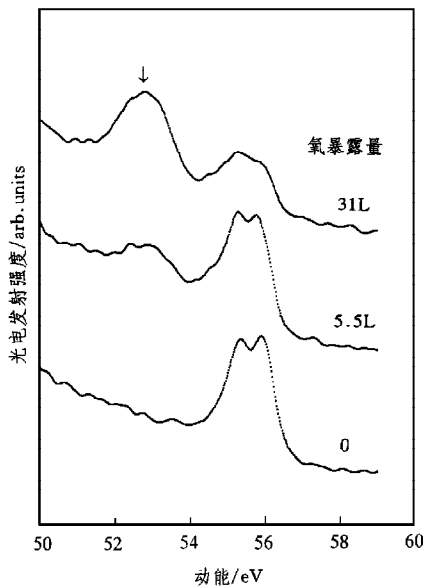


图 2 不同暴氧量下的 As 3d 芯能级谱的变化
Co 覆盖层厚度为 3 nm

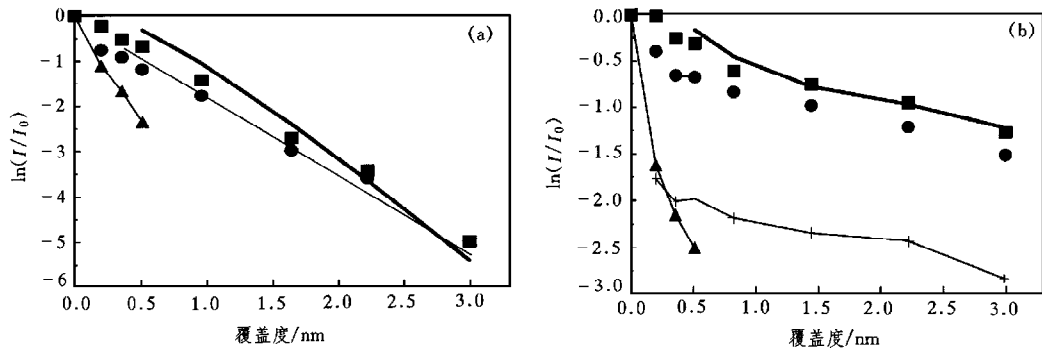


图 3 不同 Co 覆盖度下的 Ga 3d(a)和 As 3d(b)发射的强度衰减曲线(根据图 1 的结果) 实线分别是按(2),(4)式计算得到的结果,衬底和反应发射峰、表面偏析 As 的发射峰以及累积强度分别用 $\blacktriangle$, $\bullet$, $+$, $\blacksquare$ 表示

为了定量地估计反应层的厚度和 As, Ga 原子在界面处的深度分布,我们从理论上拟合了 As 3d 和 Ga 3d 芯能级强度衰减.当 Co 覆盖层较厚(界面反应基本完成)时,可用图 4

来近似描述 Co/GaAs(100) 界面处的 As 和 Ga 原子的浓度分布. 对于 Ga 3d, 其浓度分布可以写为

$$\rho_{\text{Ga}}(z) = \begin{cases} \rho_{\text{Ga}}^0 e^{-(z-a)/b_{\text{Ga}}} & (z < a); \\ \rho_{\text{Ga}}^0 & (z \geq a), \end{cases} \quad (1)$$

其中, ρ_{Ga}^0 是 GaAs 衬底上 Ga 的原子浓度 (22.18 atom/nm^3), b_{Ga} 为拟合参数, 表示衬底上 Ga 原子向 Co 层内的扩散长度. 由(1)式推知, Ga 3d 发射峰强度按下式衰减:

$$I_{\text{Ga}}(a)/I_{\text{Ga}}(0) = e^{-a/\lambda \sin \theta} + [b_{\text{Ga}}/(\lambda \sin \theta - b_{\text{Ga}})][e^{-a/\lambda \sin \theta} - e^{-a/b_{\text{Ga}}}], \quad (2)$$

$I_{\text{Ga}}(a)$, $I_{\text{Ga}}(0)$ 分别是厚度为 a 和清洁表面的 Ga 3d 信号强度, θ 为出射光电子与表面的夹角, 实验中取为 90° .

对于 As 原子, 其浓度分布可类似地写为

$$\rho_{\text{As}}(z) = \begin{cases} \rho_{\text{As}}^{\text{seg}} e^{-a/c_{\text{As}}} + \rho_{\text{As}}^0 e^{-(z-a)/b_{\text{As}}} + \rho_{\text{As}}^0 & (z < a); \\ \rho_{\text{As}}^0 & (z \geq a), \end{cases} \quad (3)$$

其中 ρ_{As}^0 是 GaAs 衬底上的 As 浓度, $\rho_{\text{As}}^{\text{seg}}$ 和 $\rho_{\text{As}}^{\text{sol}}$ 分别是偏析和溶解到 Co 层中的 As 原子浓度, c_{As} 和 b_{As} 为拟合参数, 分别表示表面和体内 As 原子向 Co 层内的扩散长度, 由上式可知:

$$\begin{aligned} I_{\text{As}}(a)/I_{\text{As}}(0) = & \rho_{\text{As}}^{\text{seg}}/\rho_{\text{As}}^0 [c_{\text{As}}/(\lambda \sin \theta + c_{\text{As}})][1 - e^{-a(1/c_{\text{As}} + 1/\lambda \sin \theta)}] \\ & + \rho_{\text{As}}^{\text{sol}}/\rho_{\text{As}}^0 (1 - e^{-a/\lambda \sin \theta}) + e^{-a/\lambda \sin \theta} \\ & + [b_{\text{As}}/(\lambda \sin \theta - b_{\text{As}})][e^{-a/\lambda \sin \theta} - e^{-a/b_{\text{As}}}], \end{aligned} \quad (4)$$

$I_{\text{As}}(a)$, $I_{\text{As}}(0)$ 分别是厚度为 a 和清洁表面的 As 信号强度.

利用(2), (4)式, 拟合了 Ga 3d, As 3d 芯能级强度衰减曲线, 如图 3 中的实线所示.

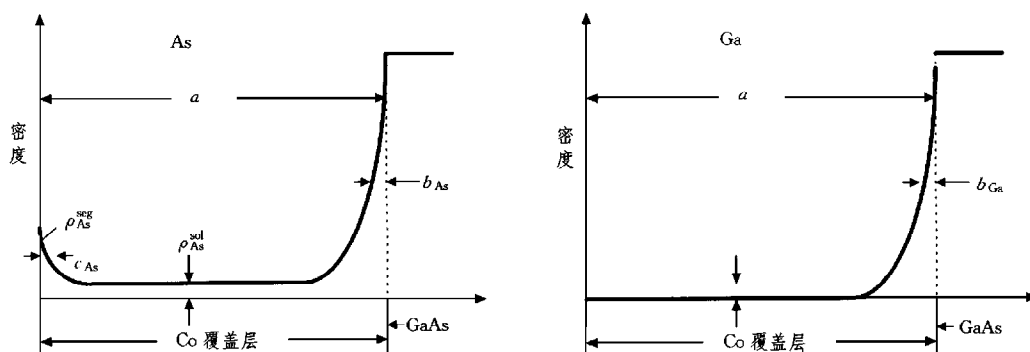


图 4 Co/GaAs(100) 界面的 Ga, As 原子浓度分布及扩散示意图 参量意义已在文中说明

低覆盖度下由于存在界面反应, 上述模型不适用, 故没有拟合. 对于 Ga 3d, 拟合结果显示, $b_{\text{Ga}} = 0.36 \text{ nm}$, 小的 b_{Ga} 表明反应的 Ga 原子保持在界面附近. 对于 As 3d, 参数选择很复杂, 强度衰减与 c_{As} 的选择最有关, 最佳的拟合发现, 整个拟合过程中 c_{As} 值几乎不变, 等于 0.5 nm , Ga 在 Co 基体中的溶解度保持在 0.3 atom/nm^3 , 相当于体 GaAs 浓度的 0.3% , 而 $\rho_{\text{As}}^{\text{seg}}$ 的值随 Co 覆盖层厚度的增加而减小, 覆盖度为 $1.44, 2.2, 3 \text{ nm}$ 时, 分别为

13.9, 11.930, 11.13 atom/nm³. 相应的扩散深度 b_{As} 为 0.365 nm.

Prinz 等^[3,10]的结果表明, Co 可以在 GaAs(110)和(100)表面外延生长, 形成亚稳态的 bcc 相 Co 膜, 我们的结果支持了上述的结论. 由于 Ga 原子在界面附近形成很薄的反应层(约为 0.36 nm), 并保持在那里, 形成较陡的 Co/反应层界面, 从而有利于 Co 的外延生长.

3.2 FMR 结果

图 5 显示了 GaAs(100)上生长的厚度为 4 nm 的 Co 膜, 在外加磁场分别与膜面平行和垂直时的 FMR 结果. 两种情况下, 铁磁共振场 H_{res} 分别为 0.786(平行)和 1.36×10^6

A/4 π m(垂直), 这一结果表明, 生长的 Co 膜具有亚稳的立方结构, 因为体相的 Co 为六方结构(hcp), 具有很高的单轴各向异性场 H_k (约为 10^7 A/4 π m, 沿 [0001]晶向), 不会得到图 1 的结果, 根据 Prinz 的结果, 我们认为该样品可能为 bcc 结构. 垂直方向更高的共振场是由 Co 膜的形状各向异性, 即垂直于表面的退磁场引起的. 膜面与外场平行和垂直时, 共振线宽 ΔH (即吸收系数微商的极值间的磁场间隔)都很小, 分别为 115 和 166×10^3 A/4 π m, 与 Prinz 等^[2]在 GaAs(100)上生长的 Fe 外延膜的 ΔH 值接近, 表明 Co 膜具有良好的单晶特性和化学均一性. 然而两个方向的 ΔH 存在小的差别(50×10^3 A/4 π m), 反映了样品存在一定的成分和结构的不均一性, 导致其各向异性场的局域变化. 进一步的磁测量研究正在进行中.

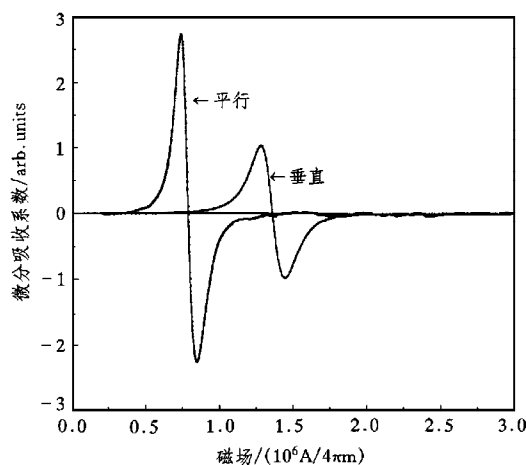


图 5 厚度为 4 nm 的 Co 膜的铁磁共振(FMR)谱 外加磁场分别与膜面平行和垂直, $f=9.75$ GHz

4 结 论

根据以上结果, 可得出以下结论:

1. 低 Co 覆盖度下, Co 吸附原子与 GaAs(100)表面发生强烈的界面反应, 并迅速形成稳定的界面.

2. 从衬底扩散出的 Ga 原子停留在界面处很窄的范围内, 而一部分 As 原子扩散到覆盖层表面, 形成偏析 As. 界面附近原子浓度的理论计算表明, Ga 原子在界面处形成很薄的反应层(约为 0.36 nm), 这有利于 Co 在 GaAs 上的外延生长.

3. FMR 结果显示, GaAs(100)上生长的 Co 超薄膜具有良好的单晶特性和化学均一性.

- [1] G. A. Prinz, J. J. Krebs, *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 397.
- [2] J. J. Krebs, B. T. Jonker, G. A. Prinz, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 2596.
- [3] G. A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 1051.
- [4] B. T. Jonker, G. A. Prinz, Y. U. Idzerda, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**(1991), 2437.
- [5] M. W. Ruckman, J. J. Joyce, J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 7029.
- [6] F. Xu, J. J. Joyce, M. W. Ruckman, H. -W. Chen, F. Boscherini, D. M. Hill, S. A. Chambers, J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B35**(1986-1), 2375.
- [7] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys.*, **C3**(1970), 285.
- [8] M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke, G. Kaindl, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 10655.
- [9] G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn, Y. Hwu, G. Margartonda, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 14301.
- [10] K. Schroder, G. A. Prinz, K. -H. Walker, E. Kisker, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 3669.

STUDIES OF INTERFACE FORMATION OF Co/GaAs(100) AND THE MAGNETIC PROPERTY OF ULTRATHIN Co FILMS *

ZHANG FA-PEI^{1),2)} XU PENG-SHOU¹⁾ XU FA-QIANG¹⁾ LU ER-DONG¹⁾

SUN YU-MING¹⁾ ZHANG XIN-YI¹⁾ ZHU JING-SHENG²⁾ LIANG REN-YOU²⁾

¹⁾(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

²⁾(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 21 August 1997)

ABSTRACT

Synchrotron radiation photoemission and ferromagnetic resonance (FMR) measurement have been used to study the interface formation of Co/GaAs(100) as well as the magnetic property of ultrathin Co films. The results show strong interface disruption and reaction between overlayer and substrate at low Co coverage (~ 0.2 nm). At the coverage of 1 nm, a stable interface forms. The Ga atoms in bulk GaAs may exchange with Co atoms and diffuse into Co overlayer, while a certain amount of As reacts with Co atoms, forming stable Co-As bonding. These reaction products lie in the narrow region near the interface (0.3—0.4 nm). The remanent part of As will segregates on the surface of Co overlayer. Based on a theoretical model, the interface structure and concentration profile are discussed in detail. The FMR result demonstrates that the ultrathin Co film consists of good-quality crystals and has a chemical homogeneity.

PACC: 7330; 7360D; 7650; 7570

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.