

# 硫钝化对 Fe/GaAs(100) 界面电子结构和磁性质的影响\*

徐彭寿 张发培 祝传刚 陆尔东 徐法强 潘海斌 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

**摘要:** 利用同步辐射和铁磁共振研究了使用  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  硫钝化的 GaAs(100) 表面铁超薄膜的电子结构和磁性. 实验结果表明, 硫钝化能阻止 As 向铁薄膜层的扩散, 减弱 As 和 Fe 的相互作用并增强了在 GaAs(100) 表面生长的铁超薄膜的磁性.

**关键词:** 硫钝化; 半导体界面; 电子结构; 磁性

**PACC:** 7330; 7530; 7570; 7650

**中图分类号:** O472+.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)04-0340-06

## Effect of Sulfur Passivation on Electronic Structure and Magnetism of Fe/GaAs(100)\*

XU Peng-shou, ZHANG Fa-pei, ZHU Chuan-gang, LU Er-dong,  
XU Fa-qiang, PAN Hai-bin and ZHANG Xin-yi

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Sciences and Technologies of China, Hefei 230029, China)

Received 11 December 1998, revised manuscript received 11 April 1999

**Abstract:** The electronic structure and magnetism of Fe overlayer evaporated on sulfur passivated GaAs(100) by using  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  have been studied with synchrotron radiation photoemission (SRPES) and ferromagnetic resonance (FMR). The experimental results show that sulfur passivation can prevent As from diffusing into Fe overlayer, weaken the reaction of As with Fe and enhance the magnetism of Fe films.

**Key words:** sulfur passivation; semiconductor interface; electronic structure; magnetism

**PACC:** 7330; 7530; 7570; 7650

**Article ID:** 0253-4177(2000)04-0340-06

\* 国家教委博士点专项科研基金和国家自然科学基金(批准号: 19574042)资助课题[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 19574042 and by the Doctoral Foundation of the State Education Ministry of China].

徐彭寿 男, 1947 年出生, 研究员, 从事表面物理和同步辐射的研究.

张发培 男, 1969 年出生, 助研, 从事表面物理和同步辐射的研究.

1998-12-11 收到, 1999-04-11 定稿

## 1 引言

近几年来,在半导体衬底上生长铁磁金属薄膜由于在磁存储和半导体集成器件以及自旋注入器件中潜在的应用价值而受到人们极大的重视.过去只有在生长半导体薄膜中才使用的超高真空外延生长技术,如 MBE 或 MOCVD 等,现在已广泛地应用于生长单晶磁性薄膜.GaAs 是生长 bcc Fe 单晶薄膜的理想衬底,因为二者具有良好的晶格匹配(晶格失配度小于 1.3%)<sup>[1]</sup>.许多研究工作表明,在 GaAs 表面外延生长的 Fe 薄膜,由于存在 As 向外延层的扩散形成 Fe<sub>2</sub>As 而使 Fe 薄膜的磁性减弱<sup>[1]</sup>.为了改善铁磁金属与半导体的界面磁性,需要寻找一种方法阻止 As 向 Fe 薄膜的扩散或降低 Fe 与 As 的结合.Farrow 等人<sup>[2]</sup>通过在 GaAs 表面制造 Ag 缓冲层的办法阻止 As 的扩散,但金属缓冲层会对 Fe 薄膜宏观磁学性质的测量带来直接影响.Filipe 等人<sup>[3]</sup>利用 O<sub>3</sub> 形成界面氧化物势垒阻挡 As 的扩散.尽管它能有效地消除铁磁金属薄膜界面磁性的降低,但氧化层会影响半导体的其他性质.在本文中,我们采用一种新的硫代乙酰肼硫钝化方法<sup>[4,5]</sup>对 GaAs(100) 样品进行预处理,在此衬底上生长 Fe 金属薄膜,并利用同步辐射光电子能谱及铁磁共振等磁测量技术对铁磁金属薄膜及其界面的电子结构和磁性质进行研究.

## 2 实验方法

掺 Si 的 n 型 GaAs(100) 样品经常规清洗后,在 HAC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1:50 的混合溶液中腐蚀 1min.然后放入配置好的 CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH 钝化液中,在水浴温度约 90℃ 的条件下钝化 25min<sup>[4]</sup>.钝化后的样品在超高真空中退火,退火温度为 400℃.退火后的样品经 XPS 和价带谱检测未发现 C 和 O 的污染.高纯铁源(99.999%)由电子束蒸发以 0.6nm/min 的速率蒸发在硫钝化后的 GaAs 衬底上.蒸发速率经石英晶体测厚仪校正.蒸发时的真空度好于 2×10<sup>-7</sup>Pa.同步辐射光电子能谱(SRPES)在中国科技大学国家同步辐射实验室一台 VSW 公司的光电子能谱仪上进行.光子能量 10—1000eV 连续可调,分辨率( $E/\Delta E$ )约为 500.分析室真空度低于 3×10<sup>-8</sup>Pa.为了得到较高的表面灵敏度和较大的光电离截面,As3d 和 Ga3d 芯能级激发光子能量为 100eV,而 Fe3p 芯能级则由 135eV 的光激发.As3d 和 Ga3d 芯能级谱用最小二乘法进行拟合,是高斯和洛仑兹线型的组合,拟合中自旋轨道分裂值和洛仑兹线宽保持不变.样品的铁磁共振(FMR)在中国科技大学结构分析开放实验室进行,可参阅文献[6].使用频率为 9.4GHz.施加的磁场平行于样品表面.为防止进行 FMR 实验时 Fe 外延层的氧化,淀积 Fe 后的样品取出前在表面蒸发了一层 3nm 厚的 Cu 保护层.

## 3 结果和讨论

在不同 Fe 覆盖度下,S 钝化的 GaAs(100) 表面 As3d 芯能级谱由图 1 表示.为了便于对比峰形变化,淀积 Fe 后的芯能级谱的位置已向低动能端移动 0.5eV,以补偿由于能带弯曲引起的谱峰位置的移动.图 1(a)给出了 As3d 随 Fe 覆盖度变化的情况.而图 1(b)则是曲线拟合的结果.由图可以看出,未淀积 Fe 时,As3d 含有两个表面成分(S1,S2),分别向高动能端移动 0.23eV 和 0.34eV.我们没有发现位于体相低动能端 2.0eV 的 As—S 化合物.这是因为 As—S 键不稳定.经 400℃ 退火后,As—S 键被打破,而在表面仅留下 Ga—S 键<sup>[4]</sup>.淀积金属铁后,我们发现,表面峰迅速消失,As3d 向高动能端不断展宽.当覆盖度大于 0.1nm 时,在 As3d 体相成分高动能端 0.47eV 处存在反应峰(R),表明 Fe—As 发生了化学反应.随着 Fe 覆盖度的增加,体峰减弱,而反应峰逐渐增强.铁淀积到 GaAs 表面后表面原子数的变化可由下式得到<sup>[7]</sup>

$$N_s = I_s [1 - e^{-d/\lambda}]$$

其中  $N_s$  是表面原子数,以 ML 为单位; $I_s$  是相对于 As3d 信号强度的表面信号比; $\lambda$  是光电子逃逸深度; $d$  是垂直于表面方向的晶格常数.根据 As3d 随 Fe 覆盖度变化的强度衰减曲线,计算得到 S 钝化样品 As 表

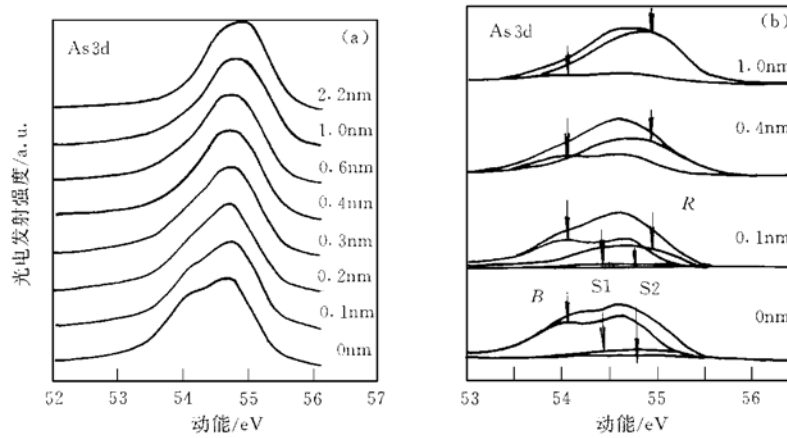


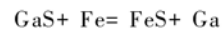
图1 (a)不同铁覆盖度下的As3d芯能级谱; (b)As3d谱被拟合为表面成分(S1, S2)、体成分(B)和反应成分(R); ( $h\nu=100\text{eV}$ ).

FIG. 1 (a) As3d Core Level Spectra at Different Fe Coverage; (b) As3d Spectra Fitted with Surface Components (S1, S2), Bulk Component (B) and Reaction Component (R); ( $h\nu=100\text{eV}$ ).

面原子数为0.3ML.淀积0.1nm Fe后,表面As原子数变为0.1ML.0.1nm Fe等价于0.7ML,也就是说,0.7ML的Fe未能完全覆盖0.3ML的表面As原子.淀积的Fe聚集在S原子或As原子附近,形成岛状物.由于S具有较大的电负性,Fe更倾向于聚集在S原子附近并与S作用.这亦可从淀积Fe过程中S峰形的变化得到证实.

图2表示不同铁覆盖度下,硫钝化的GaAs(100)表面S2p X射线光电子能谱(XPS).未淀积Fe时,谱图中仅存在一个峰A,它来源于GaAs(100)表面GaS的光电发射.随着Fe覆盖度的增加,一个肩峰在A峰的高束缚能(BE)端出现并发展成一个独立的峰B,很明显,它是由FeS的光电发射引起的.由此可见,S和Fe具有强烈的相互作用.

在不同Fe覆盖度下,S钝化的GaAs(100)表面Ga3d芯能级谱由图3表示.为了便于对比峰形变化,与As芯能级谱类似,淀积Fe后的芯能级谱的位置已向低动能端移动0.5eV,以补偿由于能带弯曲引起的谱峰位置的移动.未淀积Fe时,Ga3d谱中包含了GaS的贡献,它位于体相峰低动能端0.56eV处,这与Spindt的实验结果一致<sup>[8]</sup>.当Fe的覆盖度为0.1nm时,Ga3d峰明显变宽.这时在Ga3d体相成分高动能端0.65eV处出现反应峰.因此,我们认为,界面处有如下的化学反应发生:



在硫钝化的GaAs表面淀积Al亦可得到类似的结果<sup>[9]</sup>.此时,被置换出的Ga原子与Fe外延层形成共融体或合金.当覆盖层的厚度超过0.3nm后,Ga3d的峰宽变窄.这是由于大部分GaS被FeS取代而引起的.将Ga3d与As3d的线形进行比较,我们发现,在Fe覆盖的过程中,Ga3d的线形比As3d的线形变化明显.可见Fe与GaS的反应比Fe与As的反应强烈.与Fe和GaAs的界面反应相比,Fe与

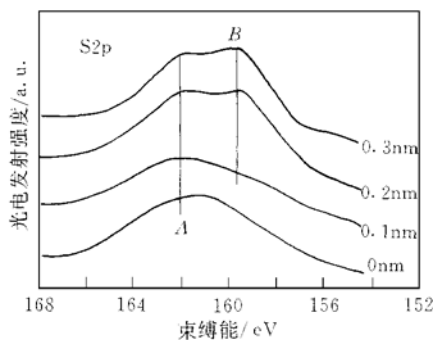


图2 不同铁覆盖度下,硫钝化的GaAs(100)表面的S2p XPS谱( $\text{AlK}\alpha$ )

FIG. 2 S2p X-ray Photoemission Spectra of S-Passivated GaAs(100) Excited by  $\text{AlK}\alpha$  at Different Fe Coverage

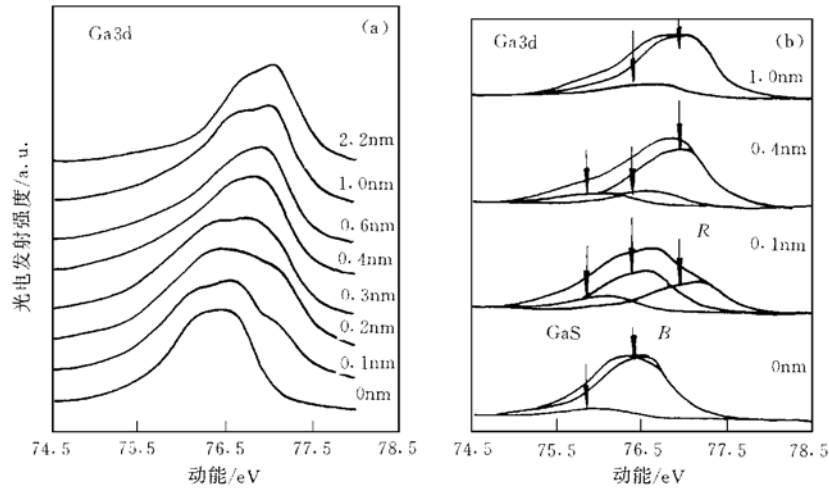


图 3 (a) 不同铁覆盖度下的 Ga3d 芯能级谱; (b) Ga3d 谱被拟合为 GaS 成分、体成分(B) 和反应成分(R); ( $h\nu=100\text{eV}$ )

FIG. 3 (a) Ga3d Core Level Spectra at Different Fe Coverage;

(b) Ga3d Spectra Fitted with GaS Components, Bulk Component (B) and Reaction Component (R); ( $h\nu=100\text{eV}$ )

As 之间的反应已大大减弱<sup>[10]</sup>. 由此看来, 硫钝化后在 GaAs 表面形成的 GaS, 阻止 As 向 Fe 外延层扩散形成 Fe 和 As 的化合物. 显然, 这对于增强表面磁性是非常有利的.

在光子能量为 135eV 的同步辐射光激发下的 Fe3p 芯能级谱如图 4 所示. 在淀积 Fe 的初始阶段, 一个较宽的峰 A 主要来自 FeS 的贡献. 当 Fe 外延层厚度增加时, 金属铁的特征峰 B 逐渐占据主导地位. 由此也说明, 在铁的覆盖度增大时, S 仍存在于界面并未向 Fe 外延层扩散.

为了得到 Fe 外延层生长模式和界面形成的信息, 我们研究了在硫钝化的 GaAs(100) 表面 As3d 和 Ga3d 芯能级强度随 Fe 覆盖度变化的衰减曲线, 如图 5(a) 所示. 其中纵坐标采用对数形式. 为便于对比, 未钝化的 GaAs(100) 表面的结果表示在图 5(b). 由图 5(a) 可以看到, 当铁的覆盖度小于 0.1nm 时, As 和 Ga 的强度均以较慢的速率衰减. 由此看来, 在初始阶段, Fe 以岛状模式生长. 随着覆盖度的增加, As 和 Ga 的衰减加快, 铁以层状模式生长. Fe 的外延层超过 2.0nm, 还能看到 As 或 Ga 的信号, 表明 As 或 Ga 的扩散依然存在. 与图 5(b) 中未钝化的 GaAs(100) 的结果比较, 钝化已使这种扩散大大减弱.

Fe/S/GaAs(100) 的价带光电发射谱如图 6 所示. 随着 Fe 覆盖度的增加, GaAs 的特征结构逐渐消失. 当覆盖度达到 0.4nm 时, 金属性 Fe 的价带特征已相当明显. 这与图 4 表示的 Fe3p 谱的结果相吻合. 当覆盖度高于 0.6nm 时, 位于费米能级以下 0.5eV 的峰 A 被展宽. 在图 6(b) 中, 曲线 1 和 2 分别表示 Fe 覆盖度为 2.2nm 和 1nm 时与 0.6nm 时的价带差谱. 很明显, 当 Fe 的覆盖度由 0.6nm 上升到 1.0 或 2.2nm 时, Fe3d 态的宽度也增加. 这种现象可以用 Fe 超薄膜的磁有序进行解释. 许多实验和理论证明<sup>[11]</sup>, 由于 Fe3d 电子的交换相互作用将 Fe3d 态分裂为自旋向上和向下两个不同的自旋带,

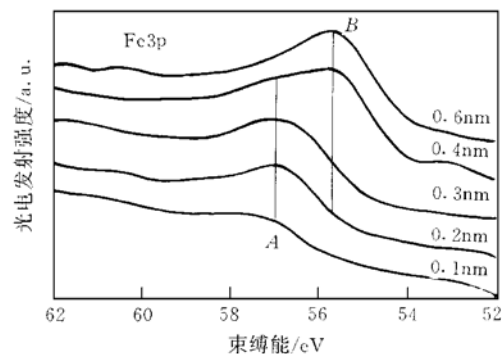


图 4 不同铁覆盖度下 Fe3p 光发射谱, ( $h\nu=135\text{eV}$ )

FIG. 4 Fe3p Photoemission Spectra at Different Fe Coverage, ( $h\nu=135\text{eV}$ )

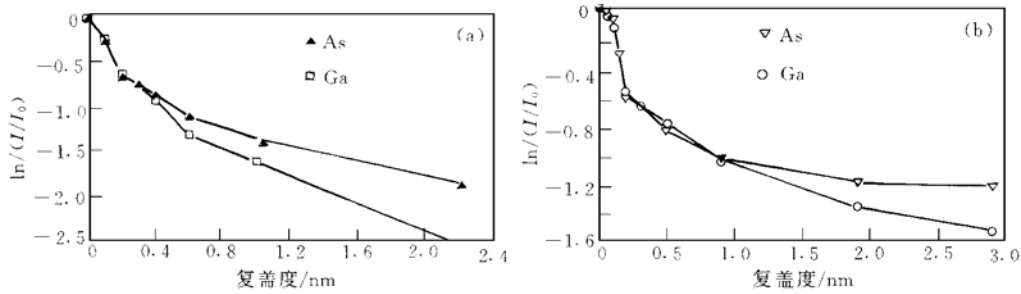


图 5 (a) 在硫钝化的 GaAs(100) 表面上 As 和 Ga 芯能级强度随铁覆盖度增加的衰减曲线;

(b) 在未钝化的 GaAs(100) 表面上 As 和 Ga 芯能级强度随铁覆盖度增加的衰减曲线

FIG. 5 (a) Intensity Attenuation of As3d and Ga3d Core Levels in Fe/S/GaAs(100) with Increasing Fe Coverage;

(b) Intensity Attenuation of As3d and Ga3d Core Levels in Fe/GaAs(100) with Increasing Fe Coverage

从而表现出磁有序性. 不少实验证实, 在 GaAs 上生长的超薄膜具有 bcc 结构<sup>[11]</sup>. 在 Fe/S/GaAs(100) 中可以得到相同的结论<sup>[12]</sup>. 我们认为, 观察到的是 bcc 结构的 Fe 的磁有序结构. 当 Fe 的覆盖度达到 2.2nm 时, 在费米能级以下 3eV 处, 出现一个峰 B, 它是由于体态的 fcc 结构的 Fe 交换分裂所引起. 该结果亦已被 Klasges<sup>[13]</sup> 利用自旋分辨的光电子能谱实验证实. 因此我们认为, 在硫钝化的 GaAs(100) 表面生长的 Fe 外延层, 在覆盖度达到 1nm 至 2.2nm 时, 经历了由 bcc 至 fcc 的结构相变. 对于未钝化的 GaAs(100) 表面, 在 Fe 的覆盖度相同的情况下, 其价带谱并未产生如钝化表面出现的展宽现象<sup>[10]</sup>. 由此可见, 硫钝化增强了 GaAs(100) 表面外延生长的 Fe 薄膜的磁性.

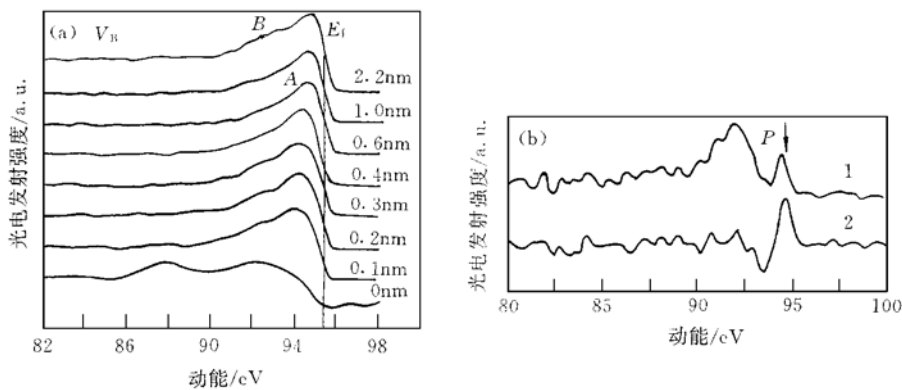


图 6 (a) 不同覆盖度下, 在硫钝化的 GaAs(100) 表面生长的铁超薄膜的价带谱, ( $h\nu=100\text{eV}$ )

(b) 曲线 1 表示 2.2nm 覆盖度的 Fe 与 0.6nm 覆盖度的 Fe 价带的差谱;

曲线 2 表示 1.0nm 覆盖度的 Fe 与 0.6nm 覆盖度的 Fe 价带的差谱

FIG. 6 (a) Valence Spectra of Fe Overlayer on S-Passivated GaAs(100) as a Function of Fe Coverage ( $h\nu=100\text{eV}$ );

(b) Curve 1 Represents the Subtracted

Spectrum with Fe Coverage of 2.2nm from That of 0.6nm; Curve 2 Represents

Subtracted Spectrum with Fe Coverage of 1.0nm from That of 0.6nm

为了进一步证实这一结论, 在不同 Fe 覆盖度下分别进行了钝化和未钝化的 GaAs(100) 表面外延 Fe 薄膜的铁磁共振谱(FMR), 使用的频率为 9.4GHz, 施加的外磁场平行于 Fe 薄膜表面, 结果如图 7 所示. 可

以看到, 当铁的复盖度低于 0.5nm 时, 未能观察到 FMR 信号. 当覆盖度达到 0.5nm 时, 在钝化样品中, 却能观察到很弱的 FMR 信号, 但在未钝化样品中却观察不到. 随着覆盖度的增加, FMR 信号增强, 共振场强度降低, 样品表现出明显的铁磁特征. 钝化样品的 FMR 信号比未钝化样品强, 而共振场强度比未钝化样品低. 由此进一步证实了硫钝化确实可以增强 GaAs(100) 表面外延生长的 Fe 薄膜的磁性.

#### 4 结论

采用硫代乙酰胺硫钝化方法对 GaAs(100) 样品进行预处理. 在衬底上外延生长 Fe 金属超薄膜, 并利用同步辐射光电子能谱 (SRPES) 及铁磁共振 (FMR) 等磁测量技术研究了硫钝化对 Fe/GaAs(100) 界面电子结构和磁性质的影响. SRPES 的结果显示, 硫钝化后在 GaAs(100) 表面形成的 GaS 钝化层与 Fe 薄膜产生界面化学反应, 削弱了 As 与 Fe 的相互作用并阻止 As 向 Fe 外延层扩散, 从而增强了铁薄膜的磁性. 通过 FMR 对硫钝化和未钝化的 GaAs(100) 表面生长的 Fe 薄膜磁性的比较性研究证实了以上的结论.

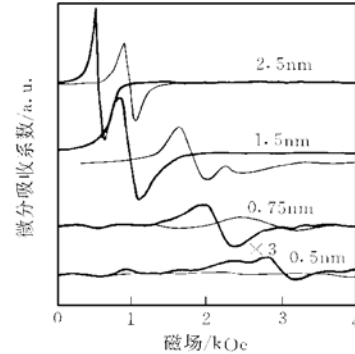


图 7 不同覆盖度下 Fe 超薄膜在硫钝化的 GaAs(100) 和清洁的 GaAs(100) 表面的铁磁共振谱

粗线表示前者, 细线表示后者.

FIG. 7 FMR Spectra of Fe Overlayer at Different Coverage on Both Clean GaAs(100) (Denoted by Thin Lines) and S-passivated GaAs(100) (Denoted by Thick Lines)

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] G. A. Prinz, in *Ultrathin Magnetic Structures II*, Edited by B. Heinrich and J. A. C. Bland, Springer and Verlag, Berlin, 1994.
- [ 2 ] R. F. C. Farrow, S. S. P. Parkin and V. S. Spereiosa, *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 5315.
- [ 3 ] A. Filipe and A. J. Schuhl, *Appl. Phys.*, 1997, **81**: 4359.
- [ 4 ] E. D. Lu, F. P. Zhang, S. H. Xu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2282.
- [ 5 ] 陆尔东, 徐彭寿, 徐世红, 等, *半导体学报*, 1996, **17**: 545 [LU Erdong, XU Pengshou, XU Shihong *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1996, **17**: 545 (in Chinese)].
- [ 6 ] B. Heinrich and J. F. Cochran, *Adv. Phys.*, 1993, **42**: 523.
- [ 7 ] D. E. Eastman and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, **20**: 609.
- [ 8 ] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**: 861.
- [ 9 ] H. Sugahara and M. Oshima, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1993, **A11**: 52.
- [ 10 ] 祝传刚, 中国科技大学硕士论文, 1998 [ZHU Chuangang, Master Thesis of Chinese Science and Technology University, 1998 (in Chinese)].
- [ 11 ] K. Schroder, G. A. Prinz, K. Hwalker *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**: 3669.
- [ 12 ] G. W. Anderson, M. Chanf, X. R. Qin *et al.*, *Surf. Sci.*, 1996, **346**: 145.
- [ 13 ] R. Klasges, D. Schmitz, C. Charton *et al.*, *Berline Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH (BESSY), Jahresbericht*, 1996: 379.