



磁集成器件界面扩散及钝化影响

祝传刚¹, 丁义峰¹, 徐发强²

1. 海军潜艇学院航海观通系, 山东青岛 266071

2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

摘要 为了解决铁与砷化镓界面形成过程中, 存在砷原子向金属层中扩散的现象, 导致界面磁性减弱影响该结构的物理性能问题, 采用钝化工艺改善界面磁性的方法, 利用电子能谱技术测量了界面形成过程中铁与砷化镓界面的价带谱和砷原子的 3d 芯能级谱, 从电子能谱的角度得到了砷原子扩散的相关数据。通过对比清洁界面和钝化界面的实验结果, 证明了钝化可以减弱砷原子的界面扩散, 铁原子 3d 能级的磁性交换劈裂也得到加强, 价带峰被展宽, 界面的磁性得到改善。依据价带谱的展宽现象和相关的研究报导表明: 将砷钝化界面技术应用于磁集成器件制造工艺是有益的。

关键词 界面; 钝化; 磁性薄膜

中图分类号 O484.1

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.25.002

Interface Diffusion and Passivation Effect of Integrated Magnetic Devices

ZHU Chuangang¹, DING Yifeng¹, XU Faqiang²

1. Navigation and Communication Department, Navy Submarine Academy, Qingdao 266071, Shandong Province, China

2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

Abstract Diffusion of arsenic atoms affects the quality of interface magnetic integrated device and the physical properties of the structure. A method was put forward to improve the interface magnetism by passivation process. The valence band spectrum and core level spectrum were measured by synchrotron radiation photoemission. Experimental results confirm interface diffusion of As atoms. The result was compared with that from Fe/GaAs without passivation and it is confirmed that passivation has attenuated diffusion of arsenic atoms; Fe 3d band is expanded by exchange-splitting interaction, showing the Fe film in good magnetic order and the magnetism of Fe film has been enhanced. According to the large exchange splitting in valence band spectra and the related results, it can be concluded that passivation technology can be used to improve the quality of integrated magnetic devices.

Keywords interface; passivation; magnetic film

0 引言

经过十多年的高速发展, 固体电子学取得了长足进步, 原来离散的元器件被超大规模集成电路取代, 电阻、电容、电感、二极管、三极管等器件被集成到一小块半导体芯片上, 但直到今天, 这场技术革命仍然未能将磁性材料元件和半导体芯片集成到一起。Prinz^[1]在薄膜磁学领域的开创性工作为实现磁性材料器件的集成开辟了道路, Prinz 采用在半导体表面生长磁性薄膜的办法将磁性材料元件和半导体芯片集成在一起, 并对磁性薄膜的制备工艺、静磁行为、自旋注入等关键问题进行了详细的研究, 取得了令人振奋的成果。Prinz 选用

GaAs 作为衬底, 并在 GaAs 表面外延生长 Fe 单晶薄膜, GaAs 具有面心立方(FCC)结构, 晶格常数为 0.5654nm, 而体心立方结构(BCC)Fe 的晶格常数为 0.2866nm, 可以看出, GaAs 的晶格常数几乎等于 BCC Fe 晶格常数的两倍, 两者晶格失配度仅为 1.3%, 可谓是晶格匹配的典范^[1], 正是由于两者之间良好的晶格匹配, Prinz 才得以在 GaAs 表面外延生长出良好的 Fe 单晶薄膜。

Krebs 和 Flippe 都曾报道, 在裸露的 GaAs 表面生长 Fe 单晶薄膜存在 As 向外延层中的扩散现象, 直接影响了 Fe 薄膜的磁性性质^[2-4]。人们试图通过在 GaAs(100)表面制造 Ag 缓

收稿日期: 2013-03-08; 修回日期: 2013-06-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(19574042)

作者简介: 祝传刚, 副教授, 研究方向为界面磁性、非线性物理, 电子信箱: cgzhusd@tom.com

冲层的办法阻止 As 的扩散^[5,9],但金属缓冲层同时会对 Fe 薄膜的磁学性质测量带来直接影响。Anderson^[7]首先采用 S 钝化方法处理 GaAs 表面,然后再生长 Fe 金属薄膜,证实 S 钝化层能有效阻止 As 的扩散,并且由此方法得到的 Fe 单晶薄膜具有良好的磁学性质。Kneeder^[8]采用磁光效应实验测量了 Fe/GaAs(100)结构的磁学性质,并与 Anderson 的实验结果作了比较,认为采用 S 钝化处理后薄膜磁性得到改善。Flippe^[4]则采用 O₃ 钝化方法阻挡 As 的扩散,也获得了关于磁性改善的直接资料。由此看来,为了提高 Fe/GaAs 的薄膜磁性,在衬底上制造一个能阻止 As 扩散的缓冲层是必要的。

Prinz 和 Flippe^[34]的研究结果均表明,As 的扩散作用直接影响铁薄膜的磁学性质。Schröder^[9]的自旋分辨光电子能谱实验证实由于晶格失配(尽管很小)造成 Fe 薄膜的价带结构明显变化,在较低覆盖度下,低自旋态电子数目增多,表明交换分裂作用减小。因为磁性金属的磁性质是和电子结构密切相关的,因此,采用光电子能谱技术研究 Fe 薄膜的电子结构和界面反应是必要的。本文主要针对 Fe 与 GaAs(100)界面电子结构,存在 S 缓冲层情况下的界面电子结构以及界面扩散情况进行研究,并对 Prinz 报道的集成器件的制备工艺提出建议。

1 实验方法

Fe 与 GaAs 的界面反应主要表现为价带电子的能谱变化和内层电子的能量位移,普通光源无法同时满足价带和内层电子能级的实验需要,只能采用同步辐射光进行实验,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。采用掺 Si 的 n 型 GaAs 单晶片,载流子浓度为 10¹⁸/cm³,经过常规超声清洗,用氮气吹干后传到超高真空系统中。Fe 薄膜采用原位生长的办法进行,真空室本底压强低于 5×10⁻⁸Pa, Fe 薄膜生长时真空度好于 4×10⁻⁷Pa。对价带和 As3d、Ga3d 采用表面灵敏的 100eV 的同步辐射光激发。实验分为两组,第 1 组直接在 GaAs 表面生长 Fe 薄膜,第 2 组采用制造了 S 钝化

层的 GaAs 作为衬底,然后生长 Fe 薄膜。通过对比界面电子结构变化和界面扩散的程度探讨 S 缓冲层对 Fe 薄膜生长的影响,为改善 Prinz 器件的工艺提供实验支持。

2 结果与讨论

图 1(a)是采用 100eV 的光子作为激发源得到的 Fe/GaAs(100)界面的价带谱。由于 100eV 的光子只能穿透几个原子层,因此得到的价带谱是表面灵敏的。本实验中,价带谱反应的是 GaAs 和 Fe 的混合信号,从价带谱中可以清楚了解到 Fe 生长过程中 Fe/GaAs(100)界面的电子结构状况。沉积 Fe 后, GaAs 信号逐渐变弱,金属性费米边逐渐形成。在高于 0.9nm 的情况下,费密边已经形成,Fe3d 的价带特征变明显。价带谱中,在覆盖度为 1.9nm 的情况下仍有 As 信号,表明存在 As 的偏析现象。

钝化处过 GaAs 表面的 Fe/GaAs 界面的价带发射谱如图 1(b)所示。随着 Fe 覆盖度的增加, GaAs 的价带特征逐渐丧失, Fe 的价带特征逐渐明显。当覆盖度达到 0.4nm 时,费米边以下 0.5eV 的 Fe 3d 峰(m)被展宽,表明此时已形成磁有序结构。图 2 中给出了 Fe 覆盖度为 2.2 和 1.0nm 时与 0.6nm 时的价带差谱,很明显,当 Fe 的覆盖度为 2.2 和 1.0nm 时 Fe 薄膜的 3d 价带要比 0.6nm 时宽一些(图 2 中 p 峰所示),这是 3d 能带发生磁性交换分裂所致,表明在 1.0nm 时已经形成了磁有序的 Fe 薄膜,对 3d 能级的磁性分裂的理论计算^[10]和自旋分辨价带谱结果^[11]与观察到的现象一致。

通过对比图 1 所示的两种 Fe/GaAs 界面的价带谱,可以发现未经钝化处理的界面磁性结构的形成明显较慢,未经钝化处理的界面当覆盖度达到 0.9nm 时, Fe 薄膜的金属性特征才明显,而且直到覆盖度超过 2.0nm 时也没有发现明显的价带展宽。图 1(b)所示的价带谱比图 1(a)所示的价带谱的金属特征明显要强,非金属特征消失较快,表明经钝化处理后界面扩散得到了抑制。

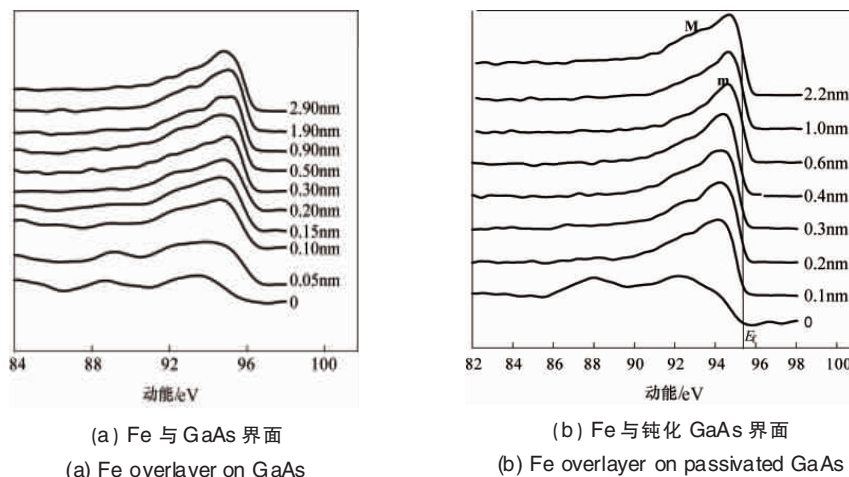


图 1 Fe 与 GaAs 界面的价带谱
Fig. 1 Valence band spectra of Fe overlayer on GaAs

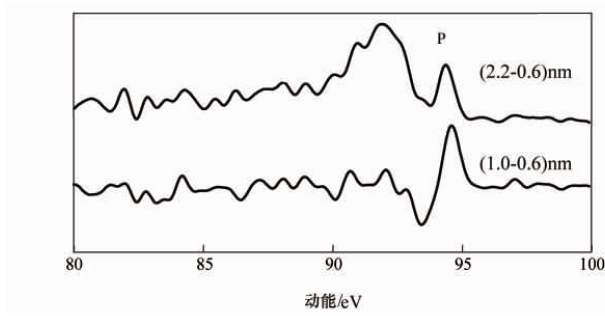
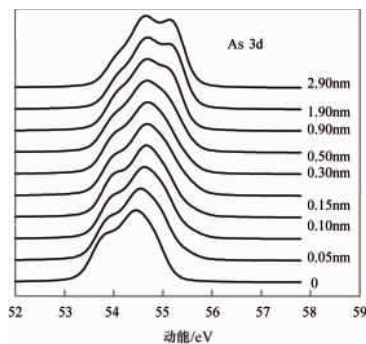


图 2 Fe 与 GaAs 界面不同覆盖度下的价带差谱
Fig. 2 Valence band differential spectra of substrate with Fe coverage of 2.2nm and 1.0nm from that of 0.6nm

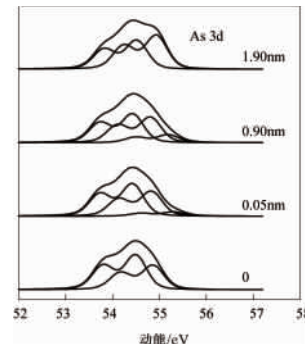
Fe 淀积过程中 As 3d 的系列谱如图 3 所示。在淀积 Fe 的过程中,As3d 的高动能端逐渐出现一个肩峰,意味着 Fe 原子与 As 之间发生化学反应并生成 Fe—As 化合物。从拟合谱可以看到:干净衬底的 As 3d 曲线被拟合为体相成分及位于其高动能端 0.37eV 的表面成分,与 Mao^[12] 的实验结果一致。表面成分是由于表面原子结构改变而引起表面电荷转移^[13]。淀积 Fe 后,表面成分和体相成分强度降低。在体相成分高动能端 0.47eV 处出现一反应峰,反应峰强度随 Fe 覆盖度的增加而愈来愈强,说明在 Fe 薄膜形成过程中,存在 As 向表面

的扩散。

S 钝化的 As3d 光电子发射谱分别如图 4 所示。未淀积 Fe 时,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移动了 0.28eV(S₁ 峰)和 0.37eV(S₂ 峰),没有发现位于体相峰低动能端 2.0eV 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,而在表面留下 Ga—S 成分。因此,S—Ga 键比 S—As 键稳定。按 Lu^[14] 的结果,所有 S 原子在桥键位置与 Ga 成键,这也是导致体相成分高动能端 0.28eV 处出现一个新表面峰的原因。淀积金属铁后,发现 As 3d 高动能端不断展宽,表明 Fe—As 发生了化学反应。曲线拟合结果证明,在 As 3d 体相成分高动能端 0.47eV 处存在反应峰(R 峰)。随着 Fe 覆盖度的增加,反应峰越来越强,因此,钝化处理过的界面也存在 As 扩散现象,但相对于图 3 所示的未钝化处理界面,反应峰的强度已明显减弱,因此,钝化处理可以减弱界面扩散效应,结合图 1 和图 2 所示的价带谱分析结果,可以发现表面扩散减弱后磁性薄膜形成的速度明显加快。需要特殊说明的是图 3 和图 4 所示的拟合谱是采用最小二乘法拟合得到的,线性采用洛仑兹线形和高斯线形的卷积,拟合过程固定自旋-轨道分裂值和洛仑兹线宽,与相关实验报道的电子能谱拟合结果一致^[12]。

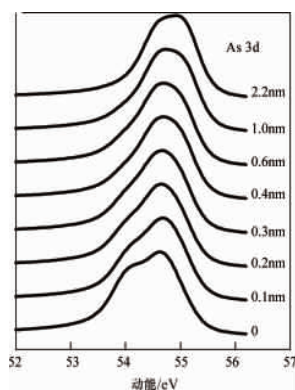


(a) As 3d 芯能级谱
(a) Evolution of As 3d spectra

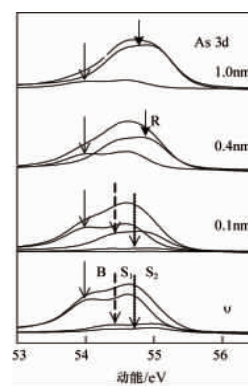


(b) As 3d 拟合谱
(b) Evolution of As 3d fitted spectra

图 3 不同 Fe 覆盖度下 As 3d 的芯能级谱及拟合谱
Fig. 3 Evolution of As 3d spectra at different Fe coverage



(a) As 3d 芯能级谱
(a) Evolution of As 3d spectra



(b) As 3d 拟合谱
(b) Evolution of As 3d fitted spectra

图 4 不同 Fe 覆盖度下钝化界面 As 3d 的芯能级谱及拟合谱
Fig. 4 Evolution of As 3d spectra at different Fe coverage on S-passivated GaAs

经钝化处理的界面磁性得到明显改善。图2所示的电子态价带差谱的展宽效应就是磁性劈裂导致,经钝化处理后的界面磁性形成速度快于未经钝化处理的界面。钝化技术可以明显改善界面磁性的直接证据可通过铁磁共振实验获取,Anderson的铁磁共振实验已经证实钝化技术改善界面磁性^[7]。开展S钝化方法研究的初衷是为了解决GaAs的表面态问题^[15],GaAs是直接带隙半导体,带宽约1.4eV,在制造快速器件方面有明显优势,但其较高的表面态密度使电子表面复合速率大大增强,直接影响到GaAs半导体材料的应用。为了降低甚至消除表面态,1987年Sandroff^[16]采用S钝化方法有效降低了表面态,导致S钝化技术在GaAs表面处理技术领域的研究迅速发展^[17-19]。实验研究发现,应用于GaAs表面处理的S钝化技术同样可以起到减弱Prinz器件界面扩散、改善界面磁性的作用,因此,在以GaAs为衬底制作Prinz器件工艺过程中,加入S钝化技术环节对提高Prinz器件的性能会产生积极的作用。

3 结论

(1) 在Fe与GaAs界面形成过程中,存在As原子向金属层中扩散的现象,导致界面磁性减弱。

(2) 采用S钝化处理改变了界面化学环境,减弱了As原子的扩散,可以降低界面不良化学反应强度,有助于Fe薄膜界面磁性结构形成,改善界面磁性。

(3) 在Prinz集成器件制作工艺中,加入钝化工艺环节是有益的。

参考文献 (References)

- [1] Prinz G A. Hybrid ferromagnetic-semiconductor structure[J]. Science, 1990, 150(4984): 1092-1097.
- [2] Krebs J J, Jonker B T, Prinz G A. Properties of Fe single-crystal films grown on (100) GaAs by molecular-beam epitaxy[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61(7): 2596-2599.
- [3] Filipe A, Schuhl A I, Galtier P. Structure and magnetism of the Fe/GaAs interface[J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(1): 129-131.
- [4] Filipe A, Schuhl A. Magnetism of Fe thin layers on GaAs (001)[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(8): 4359-4361.
- [5] Farrow R F C, Parkin S S P, Speriou V S. New approaches to epitaxy of transition metals and rare earths: heteroepitaxy on lattice-matched buffer films on semiconductors[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64(10): 5135-5140.
- [6] Kneedler E, Thibado P M, Jonker B T, et al. Fe adsorption and film growth on GaAs(001) (2x4)-As[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(8): 5125-5125.
- [7] Anderson G W, Hanf M C, Norton P R. Growth and magnetic properties of epitaxial Fe (100) on S-passivated GaAs (100)[J]. Physical Review Letters, 1995, 74(14): 2764-2767.
- [8] Kneedler E M, Jonker B T. Kerr effect study of the onset of magnetization in Fe films on GaAs(001)-2x4[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(8): 4463-4465.
- [9] Schröder K, Prinz G A, Walker K H, et al. Spin and angle resolved photoemission study of (110) Fe films grown on GaAs by molecular beam epitaxy[J]. Journal of Applied Physics, 1985, 57(8): 3669-3671.

- [10] Langenfelder T, Schröder St, Gnothe H. Lateral oxidation of buried Al_{1-x}Ga_xAs layers in a wet ambient [J]. Journal of Applied Physics, 1997,82(7): 3548-3551.
- [11] Klages R, Bessy jahresbericht leitzelle[M]. Berlin: Springer, 1996.
- [12] Mao D, Santos M, Shayegan M, et al. Formation of interfaces between In and Au and GaAs (100) studied with soft-X-ray photoemission spectroscopy[J]. Physical Review B, 1992, 45(3): 1273-1283.
- [13] Ballingall J M C, Wood E C, Eastman L F. Electrical measurements of the conduction band discontinuity of the abrupt Ge-GaAs (100) heterojunction[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1983, 1(3): 675-681.
- [14] Lu Z H, Graham M J. Determination of the structure of GaAs (100)-S with chemical state specific photoelectron diffraction[J]. Physical Review B, 1993, 48(7): 4604-4607.
- [15] 李哲深,王迅. 砷化镓及其它III-V族半导体表面的硫钝化[J]. 物理学进展, 1995, 15: 218-232.
Li Zheshen, Wang Xun. Progress in Physics, 1995, 15: 218-232.
- [16] Sandroff C J, Nottenburg R N, Bischoff J C, et al. Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(1): 33-35.
- [17] Carpenter M S, Melloch M R, Lundstrom M S, et al. Effects of Na₂S and (NH₄)₂S edge passivation treatments on the dark current voltage characteristics of GaAs pn diodes[J]. Applied Physics Letters, 1988, 52(25): 2157-2159.
- [18] Li Z S, Cai W Z, Su R Z, et al. S₂Cl₂ treatment: A new sulfur passivation method of GaAs surface [J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(25): 3425-3427.
- [19] Lu E D, Zhang F P, Xu S H, et al. A sulfur passivation for GaAs surface by an organic molecular CH₃CNH₂ treatment [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(15): 2282-2284.

(责任编辑 赵业玲)

《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映我国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域我国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。