

# 一种新的亚稳态 Mn 的制备和结构研究<sup>\*</sup>

朱兴国<sup>#</sup> 张 明 徐 敏 董国胜 金晓峰<sup>\*\*</sup>

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

(1993 年 5 月 30 日收到; 1993 年 7 月 3 日收到修改稿)

本文利用反射式高能电子衍射, 对于 Mn 在 GaAs(001) 清洁表面上的分子束外延进行了研究, 第一次从实验上直接观察到 Mn 的一种新的亚稳态, 即  $\gamma$ -Mn (面心立方结构). 实验还发现, 在靠近 GaAs 界面处的外延层中, 晶格常数在平面内约有 5% 的膨胀, 这一晶格畸变随着与界面距离的增大而逐步减少.

PACC: 6460, 6114, 6855

## 1. 引言

过渡族金属与合金的磁性, 是现代科学中长期存在争议的一个问题, 迄今为止尚无一个公认的普适理论. 由于原子间距, 势的对称性不同, 同一材料的不同晶体结构, 将会造成电子态和磁性的差别. 因此, 从实验上尽可能地寻找同一磁性金属的多种亚稳态结构, 并对其电子态, 磁性进行测量, 进而建立晶体的原子结构, 电子态以及磁性的相互关联, 对于阐明和最终理解金属磁性的本质, 具有重要的意义.

过渡族金属 Mn 可以具有四种不同的晶体结构, 即  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  相<sup>[1]</sup>. 其中,  $\alpha$  相在温度低于 1025K 下是稳定的复杂立方 (A12) 结构, 它在 100K 之下表现出反铁磁性;  $\beta$  相是存在于 1025—1368K 之间的又一复杂立方 (A13) 结构, 它可由纯 Mn 从高温淬火获得室温下的亚稳相, 但在温度低至 1.2K 的情况下, 也没有显示出任何磁有序结构;  $\gamma$  相是存在于 1368—1407K 之间的简单面心立方 (A1) 结构 (f. c. c), 而  $\delta$  相是存在于 1407—1518K 之间的简单体心立方 (A2) 结构 (b. c. c). 因为  $\gamma$  相和  $\delta$  相无法由纯 Mn 高温淬火或用任何其他方法获得室温下的亚稳相, 因此有关它们磁性的实验研究至今尚属空白.

值得指出的是, 根据 Mn-Cu 合金的实验研究结果, Bacon 等人曾经推测  $\gamma$ Mn 是尼尔温度  $T_N$  为 660K 的反铁磁体<sup>[2]</sup>, 之后 Asano 等人对  $\gamma$ Mn 所进行的理论计算也证实了它的基态为反铁磁体<sup>[3]</sup>. 但是, 从实验角度看, 缺乏纯  $\gamma$ Mn 磁性的实验数据这一事实总是不能令人满意的. 而解决这个问题的关键是如何从实验上制备 Mn 的 f. c. c 亚稳相. 虽然近年来有关 Mn 在不同金属衬底上生长的研究, 已经发现了一些不同于体相的亚稳态结构<sup>[4]</sup>, 但就我们所知, 到目前为止还没有获得 Mn 的简单 f. c. c 结构的报道, 这正是本文所要解决的问题.

• 国家自然科学基金资助的课题.

<sup>#</sup> 现在工作单位: 浙江工学院基础部, 杭州 310014.

<sup>\*\*</sup> 本文联系人.

本文选择 GaAs(001) 表面作为 Mn 外延生长的衬底, 第一次从实验上直接观察到 Mn 的 f. c. c 亚稳相, 这为进一步开展有关  $\gamma$ Mn 的电子态和磁性的研究并澄清一些基本的理论问题创造了条件.

## 2. 实验方法

本文所用的实验装置如图 1 所示, 它是在 ESCALAB-5 多功能电子能谱仪的基础上, 增添了一个与之相连的分子束外延生长室, 变成大型电子能谱与分子束外延的联机系统, 并实现了样品的制备和测量的一体化功能. 样品可由传递杆和机械手配合, 在主室, 预室和生长室之间来回传递. 生长室配备了五个可以恒温加热, 并具有液氮冷却的纳逊泻流盒蒸发源, 以及可对样品的原子结构进行原位反射式高能电子衍射 (RHEED) 测量的装置. 预室配备了对样品进行氩离子轰击和退火的样品清洁装置. 主室配备了低能电子衍射 (LEED), 紫外光电子能谱 (UPS), X 光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 等多种表面分析手段.

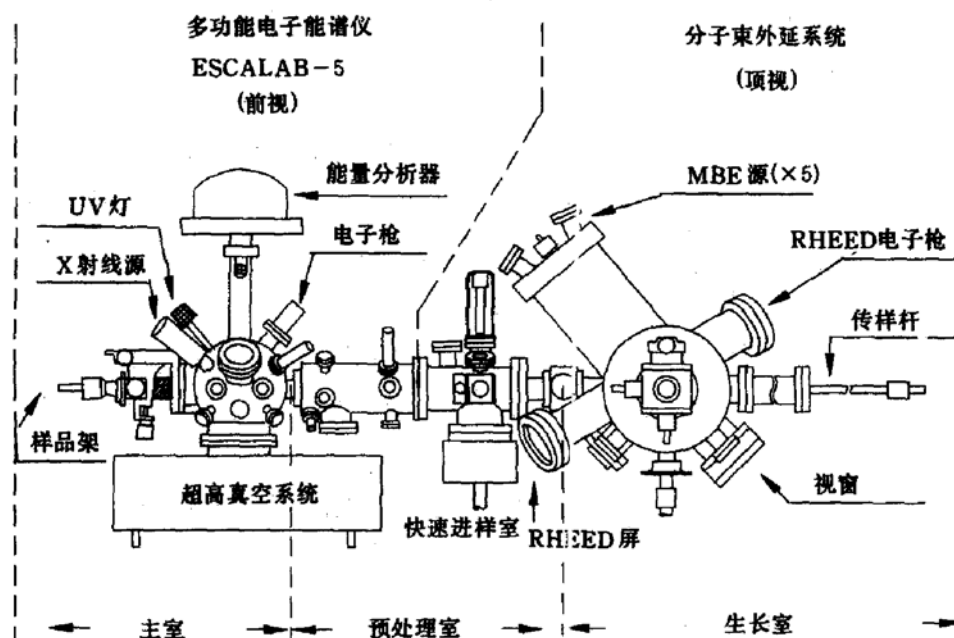
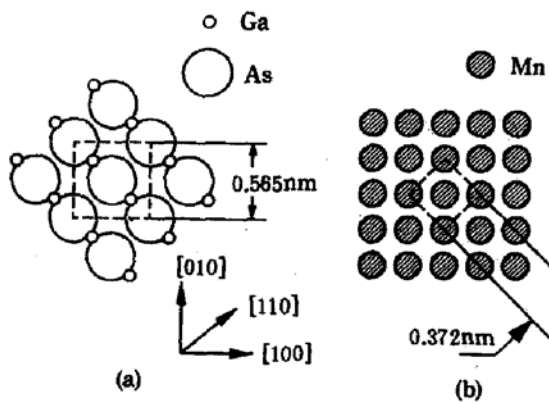


图 1 实验装置图

衬底样品为掺 Te 的 n 型 GaAs(001) 表面, 掺杂浓度为  $8.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . 在经过常规的工艺清洗之后, 由快速进样装置直接放入超高真空系统, 再进行 700eV 氩离子轰击和 550℃ 退火的反复处理, 直至 LEED 和 RHEED 可见清晰的  $(4 \times 1)$  表面再构, 并且 AES 观察不到 C, O 沾污. 衬底温度由样品架背后的热电偶的读数, 结合以前这个热电偶与点焊在样品架上的另一个热电偶之间的温度校准曲线而给出. 蒸发所用的 Mn 源纯度为 99.99%. 每次蒸发之前先对源进行充分除气, 然后淀积一些 Mn 在 GaAs(001) 清洁表面上, 再由 AES 和 XPS 检测, 在确实看不到 C, O 等杂质的情况下, 才开始正式实验. 蒸发速率由石英晶体振荡器定标, 并由 XPS 和卢瑟福背散射 (RBS) 核实. 在本实验中, Mn 的蒸发速率固定在 0.1nm/min. 另外, 生长室的本底真空优于  $3 \times 10^{-8} \text{Pa}$ , 蒸发过程中优于  $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$ , 预室和主室的真空度皆优于  $2 \times 10^{-8} \text{Pa}$ .

### 3. 实验结果与讨论

首先,在超高真空系统中对常规工艺清洗后的 GaAs(001)抛光片进行反复 700eV 氦离子轰击和 550℃退火的清洁处理,当 LEED 图样显示出清晰的(4×1)表面再构,而 Auger 能谱又观察不到 C,O 沾污的时候,就表明样品已经是清洁有序了.图 3\*给出了在这种情况下 GaAs(001)表面典型的 RHEED 图样.图中,高能电子沿 $[1\bar{1}0]$ 方向入射,电子束能量为 15keV.观察到的图案是一些沿 $[110]$ 方向均匀排列的亮点(沿 $[001]$ 方向有所拉长)所排成的半圆形,其圆心位于样品表面所在平面与荧光屏的交线上.随着入射角变化,这些亮点将出现在不同半径的圆弧上,这是清洁有序表面 RHEED 图案的特征.当入射电子束沿 $[110]$ 方向入射时,可以看到在上述条纹(点)之间出现了三条比较弱的条纹(点),这对应于 GaAs(001)表面沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的再构.由于没有再构的 GaAs(001)表面原胞的大小是已知的,而根据生长室的结构尺寸,也可对荧光屏上条纹间距相应的晶格间距进行计算,结果发现二者是完全吻合的.经过这样的定标,我们只要读得荧光屏上的距离,便可换算成晶格点阵的距离.为了便于对下述实验结果的直观理解,图 2 给出了没有再构的 GaAs(001)表面和  $\gamma$ -Mn(001)表面的几何结构图.



(a)GaAs(100)表面 (b) $\gamma$ -Mn(001)表面

图 2 没有再构的 GaAs(001)表面和  $\gamma$ -Mn(001)表面的几何结构图

接下来,将衬底样品升温并维持在 125℃ 的温度,实时原位观察 RHEED 图样随 Mn 淀积量逐步增加的变化过程.结果发现,在淀积初期,清洁衬底的图案迅速变暗,同时出现新的结构.图 4\*给出了 Mn 淀积量  $\theta \approx 0.4\text{nm}$  时的衍射图案,从图上确实已经看不到原先的衍射点了.这一结果表明,Mn 在 GaAs(001)表面的生长最初是以二维形式开始的,这与我们曾经报道的室温下 Mn/GaAs(001)界面形成的 LEED 和 ELS 结果是一致的<sup>[5]</sup>.

当继续增大 Mn 的淀积量时,图 4 中复杂的衍射斑点变得越来越简单,排列整齐的点阵越来越强,而其它衍射点则越来越弱.在  $\theta \approx 1\text{nm}$  时,RHEED 图案只剩下这些衍射点阵了,这正是单晶外延 Mn 膜的结构.随着沉积量的变大,这一结构的图样越来越清晰,而且衍射本底强度越来越弱,说明该单晶薄膜的结构完整性越来越好.图 5\*给出了 Mn 覆盖度大约为 8nm 时这一新结构的 RHEED 衍射图样,如前所述,高能电子仍然是沿 $[1\bar{1}0]$ 方向入射.从图上出现的衍射图样是整齐排列的斑点而不是条纹,便可知道 Mn 在最初的层状覆盖之后便开始在表面以三维集团的形式生长,实际上这一衍射图样对应了 Mn 外延薄膜的三维倒格点阵沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的投影.另外,由荧光屏上衍射斑点的间距,可以分别推算出 Mn 的外延薄膜沿 $[110]$ 方向的晶格常数  $b=0.368\text{nm}$  和沿 $[001]$ 方向的晶格常数  $c=0.368\text{nm}$ .现在,将样品沿衬底表面法线方向旋转 90°再来观察衍射图样,即让高能电子沿 $[110]$ 方向入射 GaAs 表面,结果发现,衍射图样与沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的完全相同,由此

\* 图 3,4,5,6 见图版 1.

得到沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的晶格常数 $a=0.368\text{nm}$ ,即 Mn 的外延薄膜为立方结构.

为了得到外延薄膜的具体的晶格结构,我们再将样品沿衬底法线方向旋转 $45^\circ$ ,即让高能电子沿 $[100]$ 方向入射 GaAs 表面,结果发现,衍射图样变成图 6\* 所示的结构.将此图与图 5 结合起来,我们确定了这一 Mn 的外延薄膜的倒格点阵,它是一个体心立方结构.因此,从正格子空间看,其原子排列的布拉菲格点阵是一面心立方结构.它具有如下的晶格取向

$$[001]_{\text{Mn}} \parallel [001]_{\text{GaAs}}$$

$$[100]_{\text{Mn}} \parallel [110]_{\text{GaAs}}$$

$$[010]_{\text{Mn}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{GaAs}}$$

一般来说,仅仅知道原子排列的布拉菲格点阵还无法完全确定晶体的原子结构,但因为 $\gamma\text{Mn}$ 的高温相是晶格常数为 $0.386\text{nm}$ 的面心立方结构,其原子密度大约为 $6.96 \times 10^{-2}\text{Å}^{-3}$ .考虑到材料的热膨胀,实际上室温下该结构的原子密度应该更高一些.这样,如果假定在这里观察到的布拉菲格点实际上就是 Mn 的原子排列结构,那么与 $\gamma\text{Mn}$ 相比,两者的原子密度相当接近.因此,通过上述 RHEED 衍射图样的分析,我们推断,Mn 在 GaAs(001)表面上外延的结构是简单面心立方结构,即 $\gamma$ 相结构.

对于不同淀积量下的 RHEED 图案作仔细的测量,发现在平面上的晶格原胞随着厚度的增加逐步变小,大约减小 5%,而垂直于平面上的晶格常数基本保持不变.我们推测这是由于 GaAs(001)表面原胞比相应的 $\gamma\text{Mn}$ 原胞要大 7%,因此,随着应力的逐步释放,外延层的结构越来越接近 $\gamma\text{Mn}$ .

当然,值得指出的是,由于 RHEED 的测量精度有限,本文得到的结构参数,还需进一步由其它结构测量方法加以证实.实际上,我们用 X 光衍射方法对该系统进行测量的初步结果给出 Mn 外延层沿样品表面法线方向的晶格常数 $c=0.362\text{nm}$ ,这与我们的 RHEED 数据是吻合的.另外,对于外延层平面内的晶格常数的 TEM 测量也在进行中.有关这些部分实验的详细结果将另行发表.同时,进一步的电学和磁学测量也在进行之中.

#### 4. 结论

本文利用反射式高能电子衍射,首次从实验上观察到 Mn 在 GaAs(100)表面上外延的 f.c.c 亚稳态.这一外延薄膜的平面晶格在靠近界面处存在大约 5%的膨胀,随着 Mn 的厚度的增加这一晶格畸变逐步消失.

**致谢:**本工作还得到国家教委博士点基金的部分资助.作者之一金晓峰还要感谢留学回国人员启动基金的资助.

#### 参 考 文 献

- [1] R. J. Tebble and D. J. Craik, "Magnetic Materials", page 61, Wiley-Interscience (1969).
- [2] G. E. Bacon, I. W. Dummur, J. H. Smith and R. Street, Proc. Roy. Soc., **A241**, 223(1957).
- [3] J. L. Fry, Y. Z. Zhao, N. E. Brener, G. Fuster and J. Callaway, Phys. Rev., **B36**, 868(1987).
- [4] B. Heinrich, A. S. Arrott, C. Liu and Purcell, J. Vac. Sci. Technol., **A5**, 1935(1987). D. Tian, S. C. Wu and Fona, Solid State Communication, **70**, 199(1989); D. Tian, A. M. Begley and F. Jona, Surf. Sci., **273**, L393(1992).

- [ 5 ] M. Zhang, G. S. Dong, X. G. Zhu, Z. S. Li, X. Jin and Xun Wang, the Proc. of 21st ICPS, 2, 1779 (1993).

## Preparation and Structure Study of a New Metastable Phase Mn

Zhu Xingguo\* Zhang Ming Xu Min Dong Guosheng and Jin Xiaofeng

*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*

(Received 30 May 1993; revised manuscript received 3 July 1993)

### Abstract

Molecular beam epitaxy (MBE) of Mn on GaAs(001) clean substrate is studied by the reflection high energy electron diffraction (RHEED). A new phase of Mn is obtained for the first time in experiment, which is usually named as  $\gamma$ -Mn with the face-centered cubic structure. A lattice expansion of 5% parallel to the epi-layer is also observed near the GaAs substrate. And this expansion gradually decreases as the distance to the substrate increases.

**PACC:** 6460, 6855, 6114

---

\* Permanent address: Zhejiang Institute of Technology, HangZhou 310014