

亚稳态 fcc-Mn 薄膜的生长及其同步 辐射光电子能谱研究*

陈 艳 董国胜 张 明 徐 敏 金晓峰¹⁾

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

陆尔东 潘海斌 徐彭寿 张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230026)

范 朝 阳

(浙江大学物理系,杭州 310027)

(1994 年 9 月 14 日收到)

报道亚稳态 fcc-Mn 薄膜在衬底温度为 408K 的 GaAs(001) 表面成功外延的结果. 进而利用同步辐射光电子能谱研究该 fcc-Mn 薄膜随厚度变化的过程. 从实验上得到 fcc-Mn 占有态的电子态密度分布. 比较分析亚稳态的 fcc-Mn 相与热力学稳定的 α -Mn 相之间电子结构的显著差别,并给出可能的机制.

PACC: 7960; 7300

1 引 言

在晶格匹配的衬底上外延生长各种稳态或亚稳态的 3d 过渡金属开创了一个实验和理论研究的新领域^[1]. 在众多 3d 过渡金属中, Mn 是具有最多种不同晶相的元素之一^[2]. 除了室温下稳定的并且在 95K 之下呈反铁磁性的 α 相——其每个晶胞为含有 58 个原子的复杂立方结构——之外,还存在三种高温相: β 相, γ 相和 δ 相,其中 γ 相和 δ 相分别具有简单 fcc 结构和简单 bcc 结构. 近年来,有关亚稳态的 γ 相和 δ 相的电子结构和磁学性质的研究已有一部分理论工作,一些有趣的预言将等待进一步的实验验证^[3-5]. 同时,为了在晶格匹配的衬底上得到室温下稳定的亚稳态 Mn 相,人们也付出了很多努力^[6-10]. 比如,在 Pd(001) 表面^[10]和 Ag(001) 表面^[11]外延出了具有体心四角结构的亚稳态 Mn 相,前者 $a = 0.389\text{nm}$, $c = 0.343\text{nm}$, 后者 $a = 0.409\text{nm}$, $c = 0.331\text{nm}$, 它们可以看作是畸变的 fcc 晶格. 另外也有报道发现在 (Mn/Ag)_n/Ag(001) 超晶格^[12]中当 Mn 小于 3 个单层时 Mn 的结构接近于 fcc 结构.

就我们所知,目前还不存在有关 fcc-Mn 电子结构的实验研究. 这里首先将给出利

* 国家自然科学基金及国家同步辐射中心重点课题基金资助项目.

1) 通讯联系人.

用分子束外延技术在 GaAs(001) 表面得到单晶 fcc-Mn 薄膜的实验结果, 然后再给出用同步辐射光电子能谱测量的随厚度变化的 fcc-Mn 薄膜的电子结构。同时, 文中比较并分析了 fcc-Mn 相和室温下稳定的 α 相之间电子结构的显著差别, 对此还提出了可能的机制。

2 实验方法

本文的实验数据在两套不同的超高真空系统中采集完成。反射高能电子衍射 (RHEED) 的结果在复旦大学应用表面物理国家重点实验室的配备了分子束外延生长室的 ESCALAB-5 多功能电子能谱仪上完成。光电子能谱数据的采集在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的光电子能谱站上完成。实验所选择的人射光子能量可从 70 至 160eV 连续可变, 总的能量分辨率约为 $E/\Delta E = 500$ 。真空室的本底压强低于 2×10^{-8} Pa。

衬底选用掺 Te 的 n 型 GaAs(001) 单晶样品, 掺杂浓度为 $8.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。样品经过常规工艺清洗之后, 放入超高真空系统。表面清洁采用反复的 1keV 氩离子轰击和 550°C 退火, 直至 LEED 出现清晰的 (4×1) 表面再构, 并且由 XPS 观察不到 C, O 沾污, 在同步辐射的价带谱上也不存在 6eV 和 9eV 附近的 O, C 沾污峰。蒸发所用的是电子纯的金属 Mn 源, 蒸发之前对源进行充分除气, 确认了不存在 C, O 等沾污之后, 才开始正式实验。蒸发速率由样品架背面的石英晶体振荡器定标。在本实验中, Mn 的蒸发速率固定在 0.2nm/min。本文中使用的 Mn 的覆盖度以 Mn 的层数 (ML) 来度量, 根据 GaAs(001) 的表面原子密度 $6.3 \times 10^{14} \text{atom/cm}^2$, 可以推断出 Mn 在 GaAs(001) 表面上的覆盖度为 $0.08 \text{nm} = 1 \text{ML}$ 。另外, 在 Mn 的蒸发过程中, 真空度优于 $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 。

3 结果与讨论

图 1(a) 给出 GaAs(001) 清洁表面的 RHEED 图案, 入射电子束沿 [110] 方向。图 1(b) 给出衬底温度为 400K 时, 淀积了 8nm 厚 Mn 时的 RHEED 图案, 入射电子束也沿 [110] 方向。实际上, 图 (b) 中点状的 RHEED 图案是三维倒格矢沿 [110] 方向的投影, 将它与 GaAs(001) 清洁表面的 RHEED 图案相比较, 可以容易得到 Mn 薄膜沿 [110] (在面内) 方向和 [001] (垂直于面) 方向的晶格常数为 0.368nm。将样品沿表面法向转过 90° 后得到的 RHEED 图案完全与图 1(b) 相同, 因而推知该 Mn 单晶外延层具有立方结构, 且相对于 GaAs 晶胞的立方结构转动了 45°。进一步, 图 1(c) 给出将样品沿表面法向转过 45° 后得到的 RHEED 图案, 此时入射电子束沿 [100] 方向。结合图 1(b) 和 (c) 可以确认 Mn 薄膜在倒格子空间具有 bcc 结构, 因而 Mn 外延层的布喇菲格子 在正空间形成了晶格常数为 0.368nm 的 fcc 结构。实际上, 这种布喇菲晶格就是亚稳态 fcc-Mn 的原子结构, 否则相对于 α -Mn 来说原子密度至少改变两倍, 而这在金属中是不可能发生的。图 2 给出 3d 金属在 GaAs(001) 表面外延所构成的两种可能结构的高能电子衍射图样。其一对应于相对于 GaAs 晶胞具有 45° 转动的 fcc 结构, 其二对应于相对于

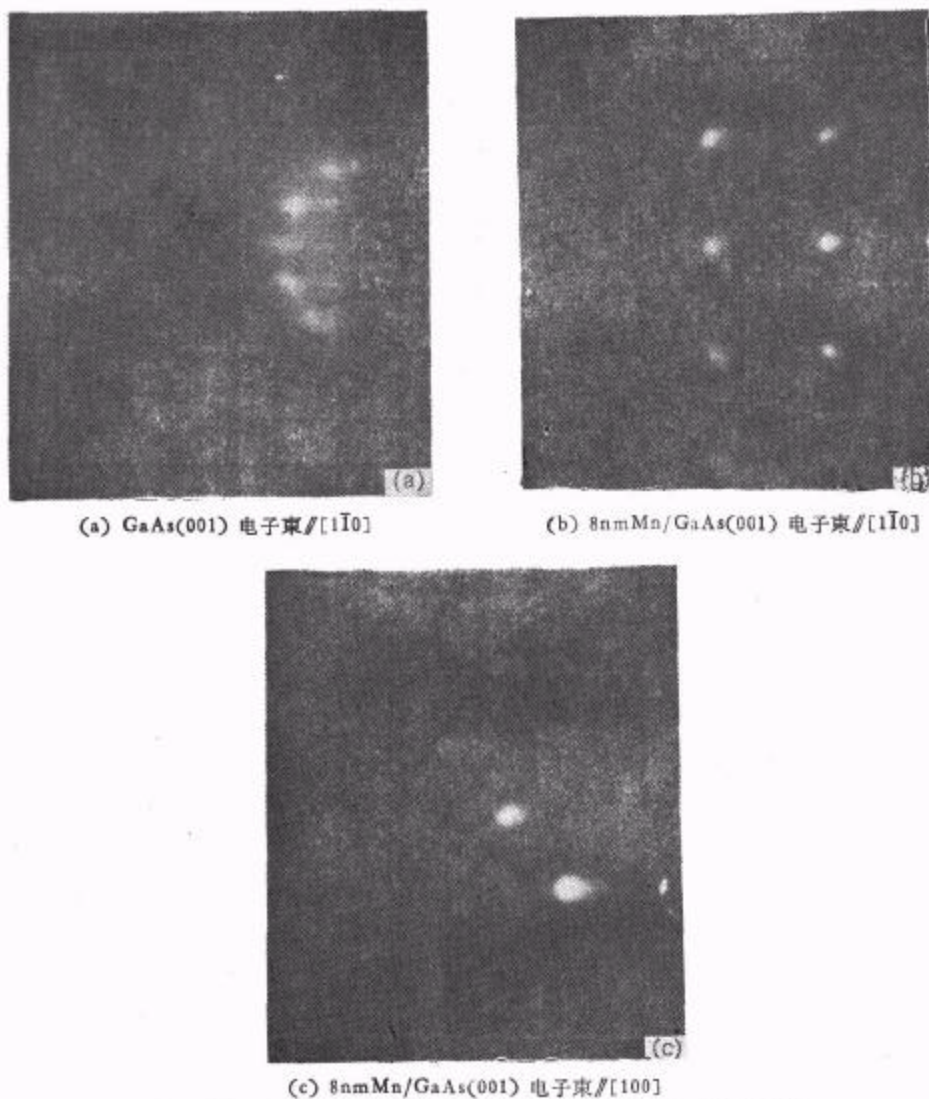


图1 GaAs(001) 清洁表面及其上沉积了 8nm Mn 后的 RHEED 图

	电子束// $[1\bar{1}0]$	电子束// $[100]$
转动的 fcc-Mn		
未转动的 bcc-Mn		

图2 相对于 GaAs 晶胞具有 45° 转动的 fcc 结构和不存在转动的 bcc 结构的 RHEED 衍射图样示意图

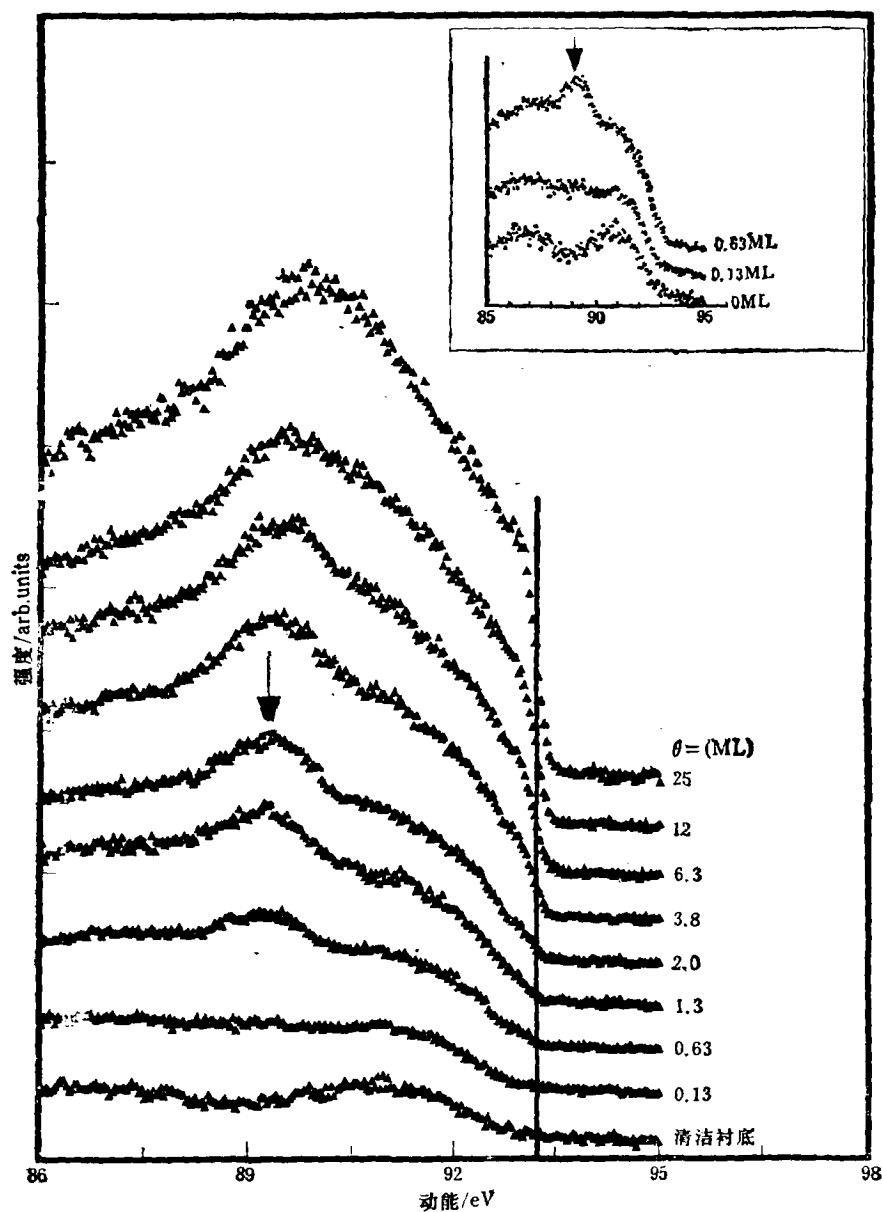


图3 随 Mn 覆盖度变化的 $\text{fcc-Mn}/\text{GaAs}(001)$ 界面的光电子能谱 光子能量为 98eV ; 图中右边的 θ 表示 Mn 的覆盖度, 箭头所指表示 Mn3d 电子在 E_F 之下 3.9eV 处出现的新状态; $E_F = 93.26\text{eV}$; $T_{\text{衬底}} = 400\text{K}$

GaAs 晶胞不存在转动的 bcc 结构。图 2 与图 1 比较, 显而易见, 我们得到的确实是 fcc-Mn 相。值得指出的是, 对于不同淀积量下的 RHEED 图案作仔细测量, 发现在平面上的晶格原胞随着厚度的增加逐步变小, 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) 表面原胞晶格常数(转过 45° 后) 比相应的 fcc-Mn 原胞大 7%, 因此, 随着应力的逐步释放, 外延层的结构越来越接近 fcc-Mn。

图 3 给出在 400K 的 GaAs(001) 衬底上外延了不同厚度的 Mn 后的一系列价带光电子能谱, 同步辐射光子能量为 98eV。根据 Yeh 和 Lindau 计算的元素光电离截面数据可知, 选择该能量的光子所对应的 Mn3d 的电离截面比相应的 GaAs 的 (4sp) 以及 Mn 的 (4sp) 的电离截面大了近两个数量级^[15]。因此, 即使在 Mn 覆盖度很低时也可探测到 Mn3d 电子的贡献, 并且 Mn 覆盖度增加后对态密度的贡献将占据主要地位。这可以从图 3 右上角放大的框图中清晰地看到, 从图中不难发现, 在 0.13ML 的谱上, 在 E_F 之下约 3.9eV 处出现了一个新的状态。接着, 随着 Mn 覆盖度的增加, 这一新态的强度不断增大, 渐渐与 Fermi 边附近发射的状态混合在一起。由于当 Mn 的覆盖度大于 25ML 之后, 价带谱的形状几乎不变, 因而可认为这种价带谱代表了体相 fcc-Mn 在 Fermi 边附近的电子态密度分布。

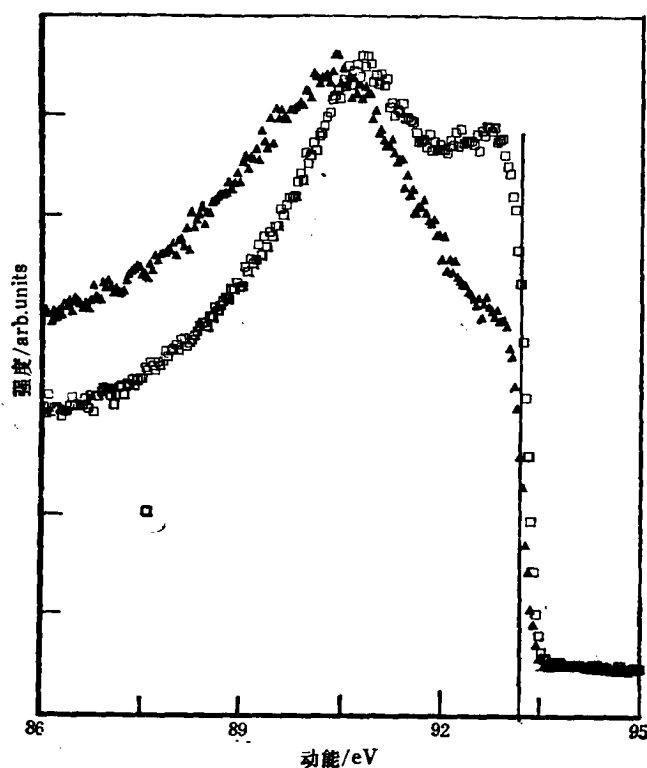


图 4 fcc-Mn 相和 α -Mn 相价带谱的比较 50ML Mn/GaAs(001); □为 $T_{\text{衬底}} = 300\text{K}$; ▲为 $T_{\text{衬底}} = 400\text{K}$; 其余说明同图 3

比较上述在 400K 时得到的 fcc-Mn 相和室温下稳定的 α -Mn 相之间的价带谱是有意义的。图 4 给出分别在 400K 和 300K 制备的 fcc-Mn 相和 α -Mn 的价带谱, 由此不难看出其显著差别。相对于 α -Mn 相来说, fcc-Mn 在 Fermi 边附近的电子态密度明显减小, 而一部分态密度出现在距 Fermi 边较远处。换言之, fcc-Mn 相中的一部分在 Fermi 边附近减小的态密度相对于 Fermi 边往下移动了。由于不存在反光电子谱的实验数据, 这里我们无法直接判断 Mn3d 空态的相应变化, 但定性地说, 在 Fermi 边以

上, fcc-Mn 相的一部分 3d 电子空态也将相对于 Fermi 边往上移动, 这是由于光电子能谱和反光电子能谱在接近 Fermi 边处所测量到的态密度一定是对称的缘故. 这种空态上

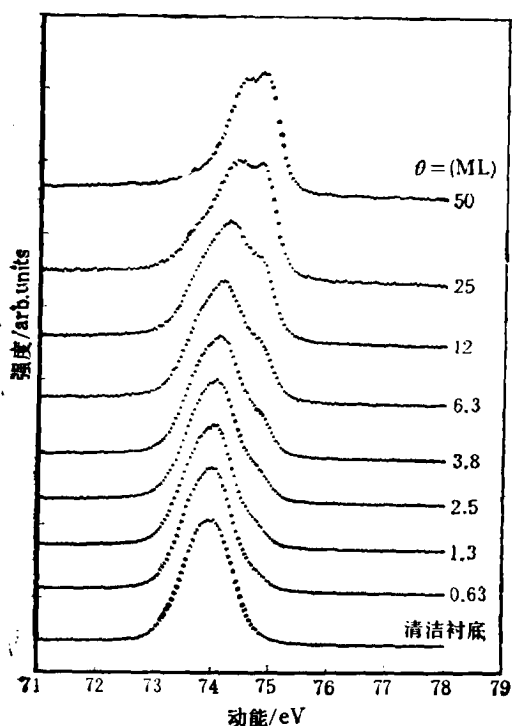


图 5 随 Mn 覆盖度变化的 fcc-Mn/GaAs(001) 界面的 Ga3d 芯能级谱 说明同图 3

移、占有态下移的结果, 实际上可以等价地看作从 α -Mn 转变到 fcc-Mn 之后, 3d 电子的空态和占据态之间产生了能量分裂. 问题在于分裂的机制是什么. 我们设想了三种可能性, 它们将有待于进一步的实验和理论计算加以检验. 第一种可能是源于单粒子图象或 Mott-Hubbard 图象下^[16]的电子局域化, 但这对于体金属来说几乎是不可能的. 第二种可能是源于 fcc-Mn 相和 α -Mn 相之间晶格对称性的改变, 我们目前还无法排除这一可能性, 但需进一步的理论计算加以检验. 第三种可能是我们最倾向的, 即认为 fcc-Mn 的 3d 电子的多数自旋带与少数自旋带间产生了 Stoner 交换分裂, 也即认为 fcc-Mn 具有磁有序结构. 事实上, 本文实验所得到的 fcc-Mn 价带谱的总体特征与计算所得的磁有序 fcc-Mn 相的态密度^[17]符合得还不错, 但要求定量符合是不期望的, 因为计算中所用的晶格常数比我们所观察到的大得多.

当然, 最直接的证据需要对 fcc-Mn 作进一步的磁性测量.

最后还需分析外延层与衬底之间的相互作用, 这对正确推断低覆盖度时 fcc-Mn 的电子结构是很必要的. 为此, 图 5 给出随 Mn 覆盖度变化的 Ga3d 芯能级谱. 由于 As3d 谱随 Mn 覆盖度增加的变化不如 Ga3d 这样明显, 因此这里不再给出. 正如可预想的, 界面确实存在一定的化学反应, 这可以从 Ga3d 芯能级的高动能端出现的一个肩膀看出. 我们感兴趣的是低覆盖度时 Ga3d 芯能级谱的变化, 从而来估算 Mn 淀积的第一单层中参加反应 Mn 原子数. 从 1.3ML 的谱上可估算出反应态的 Ga 信号强度占 4%, 考虑到光电子的逃逸深度, 通过简单估算最后可得参加反应的 Mn 原子数小于 10%^[18]. 这一结果也可以从 Stiles 等人的实验结果得到证实^[19]. 由此可知, 即使在亚单层的情况下, 把淀积上去的 Mn 作为金属 Mn 的超薄膜仍是合理的, 特别是当覆盖度大时, 价带谱确实反应了 fcc-Mn 的电子结构. 这里还需指出 50ML 时 Ga3d 的强度仍有清洁表面的 20%, 而 XPS 的测量证明 Ga 原子仅局限于接近衬底的界面. 事实上这种 Ga3d 信号的缓慢衰减与点状的 RHEED 图案是一致的, 都说明外延层的岛状生长.

4 结 论

实验观察到在衬底温度为 400K 的 GaAs(001) 表面上淀积的 Mn 构成了亚稳态的 fcc-Mn 相。从实验上测量了 fcc-Mn 相在 Fermi 边以下的电子态密度分布。观察分析了亚稳态的 fcc-Mn 相与热力学稳定的 α -Mn 相之间价带电子态密度的显著差别,并给出了可能的机制。

- [1] L. M. Falicov, D. T. Pierce, S. D. Bader, R. Gronsky, K. B. Hathaway, H. Hopster, D. N. Lambeth, S. S. Parkin, G. Prinz, M. Salamon, I. K. Dchuller and R. H. Victora, *J. Mater. Res.*, **5** (1990), 1299.
- [2] R. J. Weiss and K. J. Tauer, *J. Phys. Chem. Solid*, **4**(1958), 135.
- [3] V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986),2211; V. L. Moruzzi, P. M. Marcus. and P. C. Pattaik, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 8003; V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, *ibid.*, **38**(1988), 1613.
- [4] J. L. Fry, Y. Z. Zhao, N. E. Brener, G Fuster and J. Callaway, *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 868.
- [5] G. Fuster, N. E. Brener, J. Callaway, J. L. Fry, Y. Z. Zhao and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 423.
- [6] I. A. S. Edwards and H. R. Thirsk, *Surf. Sci.*, **39** (1973), 245.
- [7] B. Heinrich, C. Liu, A. S. Arrott, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(1985), 766.
- [8] B. Heinrich, A. S. Arrot, C. Liu and S. T. Purcell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 1935.
- [9] A. S. Arrot *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 3721.
- [10] D. Tian, H. Li, S. C. Wu, F. Jona and P. M. Marcus, *Solid State Commun.*, **70**(1989), 199.
- [11] B. T. Jonker, J. J. Krebs and G. A. Prinze, *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 1399.
- [12] Y. U. Idzerda, B. T. Jonker, W. T. Elam and G. A. Prinze, *J. Appl. Phys.*, **67** (1990), 5385.
- [13] D. Tian, A. M. Begley and F. Jona, *Surf. Sci.*, **273** (1992), L393.
- [14] D. Tian, H. Li, S. C. Wu, F. Jona and P. M. Marcus *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 3749.
- [15] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32**(1985), 1.
- [16] H. H. Weitering, J. Chen, N. J. DiNardo and E. W. Plummer, *Phys. Rev.*, **B48** (1993), 8119.
- [17] G. Fuster, N. E. Brener, J. L. Fry, Y. Z. Zhao and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 423.
- [18] 陈艳,复旦大学硕士论文.
- [19] K. Stiles, S. F. Honng, A. Kahn, J. McKinley, D. G. Kilday and G. Margaritendo, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6** (1988), 1392.

GROWTH OF METASTABLE fcc Mn THIN FILM ON GaAs(001) AND ITS ELECTRONIC STRUCTURE STUDIED BY PHOTOEMISSION WITH SYNCHROTRON RADIATION

CHEN YAN DONG GUO-SHENG ZHANG MING XU MIN JIN XIAO-PENG[†]

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

LU ER-DONG PAN HAI-BIN XU PENG-SHOU ZHANG XIN-YI

[†](National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and
Technology of China, Hefei 230026)

FAN CHAO-YANG

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 14 September 1994)

ABSTRACT

The epitaxial growth of metastable fcc Mn thin films on GaAs(001) surface has been achieved at a substrate temperature of 400K. The development of the fcc Mn thin films as a function of coverage is studied by photoemission with synchrotron radiation. The electron density of states below the Fermi edge of the fcc Mn phase is measured. A significant difference of the electronic structures is observed between the metastable fcc Mn phase and the thermodynamically stable α -Mn phase. Possible mechanisms are proposed to interpret the experimental result.

PACC: 7960; 7300