

# Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>合金在 GaAs(001) 表面外延的 结构和磁性\*

敬 超 吴义政 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)

(1998 年 6 月 1 日收到; 1998 年 7 月 13 日收到修改稿)

报道了对于  $0 \leq x \leq 1$  的 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金在 GaAs(001) 表面上分子束外延的结构与磁性的实验结果, 当  $x > 0.8$  时, Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金以单晶体心立方结构生长; 当  $x < 0.35$  时, 则以单晶面心立方结构生长; 对于  $0.35 < x < 0.8$ , Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 生长的结构比较复杂, 而正是在这一区域中, 该合金发生了从铁磁相到反铁磁相的转变.

PACC: 6855; 8115

## 1 引 言

人们对于 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金的结构和磁性的研究由来已久, 最初的动机与研究 Fe 的面心立方相的磁性相联系. 由于面心立方 Fe 的结构不稳定, 使得人们对于它的了解远不及对体心立方 Fe 来得深入. 而在 Fe 中掺入少量的 Mn 却可获得稳定的面心立方 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金, 因此可以通过对于这一合金的研究来间接理解面心立方 Fe 的磁学性质<sup>[1]</sup>. 后来, 人们又对体心立方 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金相的磁学性质发生了兴趣, 但是从相图上看, 只有当 Mn 的含量小于 5% 时才对应着体心立方 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金的热力学稳定相<sup>[2]</sup>. 因此, 人们通过各种方法试图获得 Mn 含量值更大的 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金相, 迄今为止 Mn 含量的最大值可以达到 11% 而保持这一合金的体心立方相<sup>[3]</sup>. 最近这两年, 由于 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金被广泛应用于自旋阀巨磁阻结构中的反铁磁钉扎层而再次引起人们的兴趣<sup>[4]</sup>. 另一方面, 将铁磁薄膜外延生长在半导体衬底上, 从而获得新型的混合型铁磁-半导体器件被认为是 21 世纪磁电子学发展非常重要的一个分支领域. 因此, 对于在半导体衬底上进行 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金单晶薄膜的制备和物理性质研究, 无论从基础研究和应用开发的角度都是很有价值的.

实验发现, 在 GaAs(001) 衬底上进行单晶外延, 可以将单晶体心立方结构 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> 合金 Mn 的含量推到了新的最高值 ~20%. 另外, 我们还对  $0 < x < 1$  不同  $x$  值下的合金薄膜磁性进行了表面磁光 Kerr 效应测量, 结果表明, 铁磁-反铁磁相的转变发生在  $x \sim 0.65$ .

\* 国家自然科学基金(批准号: 19625410, 19734002), 高等学校博士学科点专项科研基金, 霍英东青年教师基金, 上海应用物理中心和上海启明星计划资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人

## 2 实验方法

实验是在一台磁性金属分子束外延生长设备上完成的,有关这一系统的详细介绍可参考文献[5].生长室的本底真空度优于  $3 \times 10^{-8}$  Pa;蒸发过程中真空度优于  $3 \times 10^{-7}$  Pa. 掺铟的 n 型 GaAs(001)衬底经过常规清洗后,再利用“511”(浓硫酸:双氧水:去离子水=5:1:1 体积比)腐蚀剂在 60℃ 温度下腐蚀 3 分钟,去掉表面的氧化层,然后放入真空系统.之后,衬底加热至 550℃ 进行表面脱氧处理,可获得清晰的高能电子衍射(RHEED)图样.蒸发所用的 Fe 源和 Mn 源的纯度都为 99.99%.  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜采用共蒸发的方法.由 Fe 和 Mn 的蒸发速率定出它们在合金膜中所占的比例;由总的蒸发速率和生长时间来定出膜的厚度.蒸发速率由石英晶体振荡器定标.为了选择适当的外延生长温度条件,控制衬底温度,在整个生长过程中对衬底加热并维持在大约 150℃ 左右的生长温度.整个生长过程中膜的结构变化通过原位的 RHEED 进行监控.高能电子入射光束的能量为 20 keV,入射束沿 GaAs(001)衬底的[110]方向入射.此外,还利用 X 射线衍射(XRD)测量了它们的晶体结构.磁性测量采用自制的表面磁光 Kerr 效应(SMOKE)进行,实验装置参见文献[6].

## 3 实验结果与讨论

如图 1(a)是经过清洗和真空退火后的清洁 GaAs(001)衬底.为了研究  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的结构,我们首先在这一清洁衬底上分别外延生长了纯的 Fe 和 Mn 样品.如图 1(b), (c)分别是纯 Fe 和纯 Mn 的 RHEED 衍射图样,高能电子束沿 GaAs(001)衬底的[110]方向入射.

能否在衬底上外延出单晶膜,首先考虑的一个关键条件是薄膜结构的晶格常数能否与衬底材料的晶格常数相匹配,人们总是选择晶格匹配的衬底上进行分子束外延生长.我们知道, GaAs 具有面心立方结构,其晶格常数是 0.565 nm, Fe 具有体心立方结构,其晶格常数为 0.287 nm, GaAs 的晶格常数约为 Fe 的晶格常数的一倍,二者的晶格常数相对来说非常匹配,因此, bcc 单晶结构的 Fe 可以在 GaAs(001)表面上外延生长.它们的晶轴互相平行,因此高能电子沿 GaAs(001)衬底的[110]方向入射,也是沿 bcc Fe[110]方向入射.众所周知,衍射斑点反映的是倒格点阵,体心立方 Fe 的倒格点为面心立方.因此, bcc 晶体结构的 Fe 沿[110]方向的 RHEED 衍射斑点应为长方形,如图 1(b)的 Fe 膜 RHEED 衍射图样正是上述分析的情况,我们可以明确无误地断定外延出的 Fe 膜具有单晶 bcc 结构,而且,在整个生长过程中 RHEED 衍射图样的即时监测表明,薄膜结构一直保持这一结构生长.这一实验结果为我们下一步判断  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金薄膜的外延结构提供了依据.

对于 Mn 在 GaAs(001)衬底上的分子束外延生长, X. Jin 等<sup>[7]</sup>报道了在这一衬底上外延出常温下自然界中不存在的 fcc 单晶结构的 Mn. 由 RHEED 的衍射图样分析得到 fcc 单晶结构 Mn 的晶格常数为 0.368 nm. 其晶体各轴取向相对于衬底的晶轴的关系为

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

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

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

即 Mn 的 a, b 晶轴相对于 GaAs 衬底的 a, b 晶轴旋转了  $45^\circ$ . RHEED 反映的是 fcc Mn 的倒格点阵, 为 bcc 结构, 因此, 高能电子衍射束沿 GaAs 衬底的  $[110]$  入射所观察的衍射斑点, 实际上是沿 fcc Mn 的  $[100]$  方向入射, RHEED 衍射斑点应为正方形点阵排列. 如图 1 (c) 是我们实验所得的 Mn 的 RHEED 衍射图, 与上述的情况完全一致.

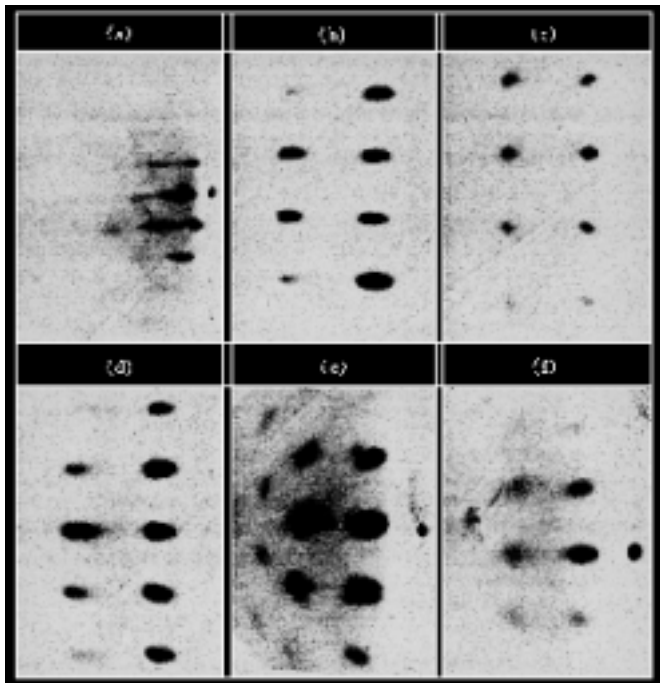


图 1 RHEED 衍射图 电子束  $e // \text{GaAs}[110]$  (a) 清洁  $\text{GaAs}(001)$  衬底; (b) 27 nm, bcc Fe; (c) 7 nm, fcc Mn; (d) 24 nm,  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ ; (e) 46 nm,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ ; (f) 7 nm,  $\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}$

有了纯 Fe 和纯 Mn 的 RHEED 衍射图, 我们就可以对  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的结构进行比较判断. 调整 Fe 和 Mn 的蒸发速率, 让 Fe, Mn 按不同的比例生长, 从而外延出不同比例的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜. 我们分别生长了 Fe 的比例分别为 80%, 50%, 35% 等三种比例下的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜. 图 1(d), (e), (f) 是分别对应于这三种比例情况下的 RHEED 衍射图.

根据图 1(d)  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  合金膜的 RHEED 衍射图, 其衍射斑点为长方形排列, 与图 1(b) 纯 Fe 的 RHEED 衍射图中衍射斑点的排列完全一致, 而且在整个生长过程中一直保持这一结构. 我们初步断定  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  合金膜具有 bcc 单晶结构. 为了更进一步证明对这一合金膜的结构判断的正确性, 我们随后又进行了 XRD 测量, 测量结果如图 2(a) 所示. 从图 2(a) 上可以看出, 除了三个很强的 GaAs 衬底峰(分别对应于 GaAs 衬底的 (002), (004), (006) 晶面的衍射峰)外, 在此衍射图中出现了一个非常敏锐的衍射峰, 这个衍射峰对应于 bcc  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  (002) 晶面. 由以上的结构测量我们断定在 Mn 的比例高达 20% 的

情况下外延出很好的单晶 bcc 结构的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜. 这与  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的相图<sup>[2]</sup> 和前人在这方面的工作<sup>[3]</sup> 进行比较, 我们将这一合金体系的单晶 bcc 结构从 Mn 含量的 5%, 11% 提高到 20%. 这是以往所没有得到的实验结果.

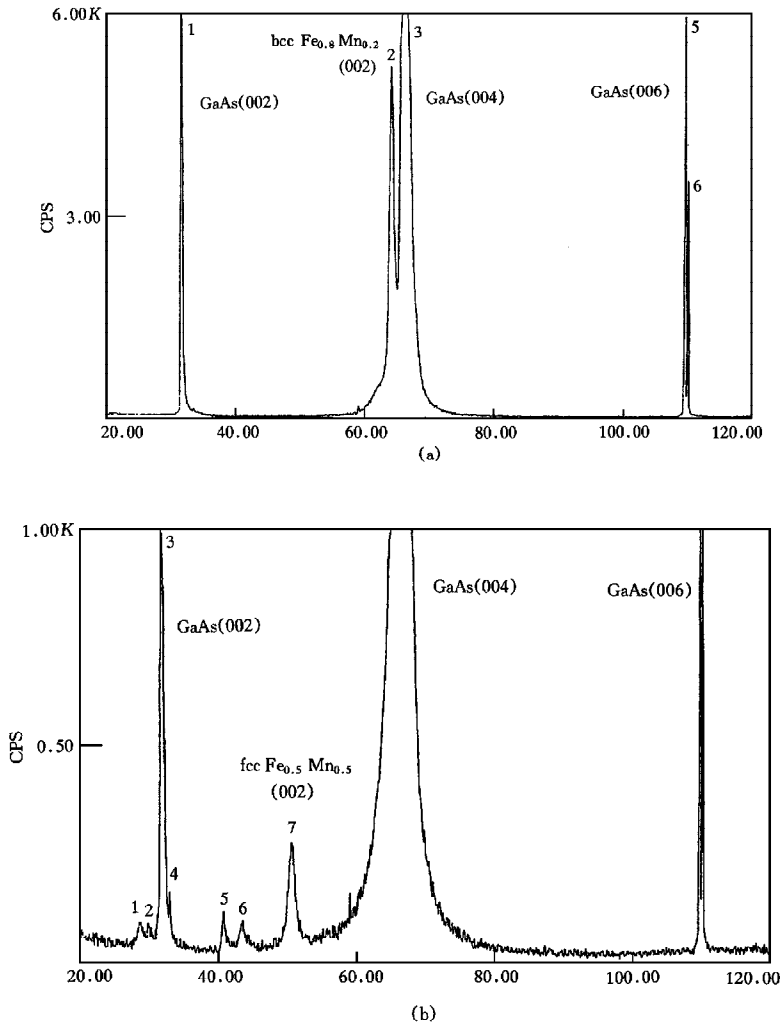


图 2 X 射线衍射图 (a) 24 nm,  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ ; (b) 46 nm,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$

以上是在富 Fe 的情况下  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的结构, 当增加 Mn 的比例, 即在富 Mn 的情况下它的结构是什么样的情况呢? 为此, 我们外延生长了 Mn 的含量为 65% 的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜. 原位的 RHEED 衍射测量表明, 在这一比例成分下, 其 RHEED 衍射花样与图 1(c) 纯 Mn 的 fcc 单晶结构衍射图完全吻合, 如图 1(f) 所示, 而且在整个外延过程中一直保持这一单晶结构. 也就是说在  $x < 0.35$  的 Fe 含量下外延生长出的合金膜将是非常好的 fcc 单晶结构.

在富 Fe 和富 Mn 之间的合金成分比例情况下, 即在  $0.35 < x < 0.8$  的成分比例下, 这

一合金的结构又是什么样的呢?为此,我们外延生长了 Fe, Mn 比例接近于 1:1(即  $x=50\%$ )的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金膜.在这一比例成分下,  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金膜的结构出现了比较复杂的情况.在生长的最初阶段(当膜厚小于 2 nm 时),膜以单晶的 bcc 结构生长,随后的生长过程中,这一单晶生长方式难以维持,逐渐向 fcc 结构过渡.而在以后的生长过程中,一直保持 fcc 单晶结构生长,直至生长结束(膜厚达到 46 nm).其 RHEED 衍射图如图 1(e)所示. XRD 的实验结果进一步证实了生长的最终结构为 fcc 结构,如图 2(b)所示,图中出现了 fcc 结构的(002)衍射峰.

以上对不同比例成分下的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金膜的分子束外延及其结构进行了讨论分析.为了弄清  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金膜的结构与磁性的相互关联,随后我们又对它们的磁性进行了研究.磁性测量采用磁光克尔效应测量装置.如图 3(a)是测得的  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 合金膜的磁滞回线.很明显,对于这一比例成分下的合金膜,它具有铁磁性质.而对于 Fe 的含量小于 80%的情况下,我们测量了  $\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ 的 SMOKE 信号,如图 3(b)所示,信号强度相对于图 3(a)变弱. Fe 含量  $x < 65\%$ 的情况下,  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 的铁磁性消失,没有测出磁信号,因此,我们认为在这个比例的情况下是非磁性的.

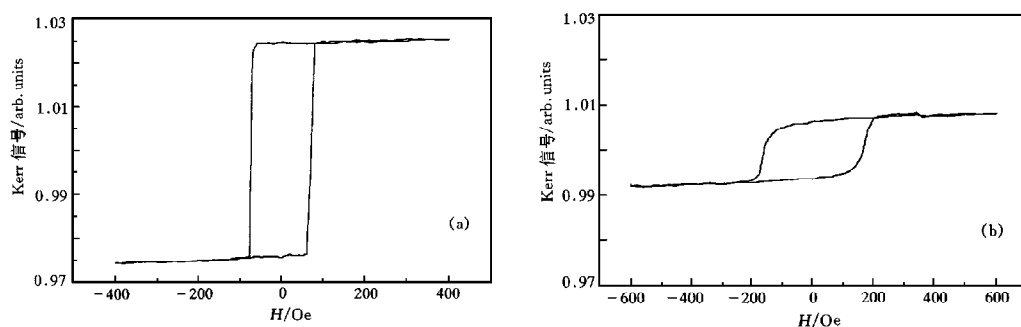


图3 磁光克尔效应测量曲线 (a) 24 nm,  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ ; (b) 22 nm,  $\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$

为了揭示它们的结构和磁性的相互关联,我们采用线性缀加平面波(LAPW)的方法<sup>[8]</sup>对这一合金体系进行了初步的理论计算.分别计算了  $x=75\%, 50\%, 25\%$ 等三种比例成分下的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金的磁性.为了便于计算以上三种比例成分的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金,所选晶胞包含 4 个原子, Fe 和 Mn 原子比例分别为 3:1, 2:2, 1:3.对于 bcc 结构的  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ 合金,在给定的晶胞中,所有的原子磁矩平行排列,其中 3 个 Fe 原子的平均磁矩为  $2.27 \mu_B$ , 一个 Mn 原子的磁矩为  $0.76 \mu_B$ .因此,  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ 合金具有铁磁性.对于 fcc 结构的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 合金,在给定的晶胞中, 2 个 Fe 原子和 2 个 Mn 原子磁矩反平行排列,自旋向上的 2 个 Fe 原子和自旋向下 2 个 Mn 原子的磁矩都为  $1.81 \mu_B$ ,因此, fcc 结构的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 合金具有反铁磁性;而对于  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ 合金,在给定的晶胞中自旋向上的 2 个 Mn 原子的磁矩为  $2.03 \mu_B$ ,自旋向下的 1 个 Mn 原子和 1 个 Fe 的磁矩分别为  $1.72 \mu_B$  和  $2.10 \mu_B$ .由计算结果得出此比例成分下的  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ 合金具有极微弱的亚铁磁性,而更接近于反铁磁性.以上的理论计算结果说明,  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金随着 Fe 含量从 75%降低到 50%, 25%, 其磁性由铁磁性过渡到反铁磁性.这与实验测得的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金样品的

磁光克尔信号随 Fe 含量的减少而消失的结果相一致.有关这方面理论计算的详细结果将另文报道.

## 4 结 论

利用分子束外延技术在半导体 GaAs(001)表面上生长了不同 Fe 和 Mn 比例的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜,并且将这一合金膜的单晶 bcc 结构稳定相从 Mn 含量的 11% 提高到 20%.实验发现,当  $x < 0.35$  时,薄膜以单晶的 fcc 结构生长;当  $0.35 < x < 0.8$  时,  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜初始生长阶段为 bcc 结构,随膜厚度的增加,晶格发生畸变,这一合金膜的结构逐渐向 fcc 结构转变.磁性测量和理论计算表明,  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金膜随着 Mn 含量的增加从铁磁性逐渐过渡到反铁磁性,转变点大致在 Fe 的含量小于 0.65.

感谢中国科学院物理研究所王鼎盛教授为我们提供了理论计算的软件.

- [1] Hiromichi Umebayashi and Yoshikazu Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**(1966), 1281.
- [2] M. Hansen and K. Ardenko, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958).
- [3] H. Yamauchi, H. Watanabe, Y. Suzuki and H. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **36**(1974), 971.
- [4] M. F. Gillies, J. N. Chapman and J. C. S. Kools, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 5554.
- [5] Zhu Xing-guo, Zhang Ming, Xu Min, Dong Guo-sheng and Jin Xiao-feng, *Chinese Journal of Semiconductors*, **14** (1993), 719 (In Chinese).
- [6] Zhu Wei-rong, Dong Guo-sheng, Chen Yan and Jin Xiao-feng, *Vacuum Science and Technology*, **17**(1997), 243 (in Chinese).
- [7] X. Jin, M. Zhang, G. S. Dong, M. Xu, Y. Chen, Xun Wang, X. G. Zhu, X. L. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994), 3078.
- [8] Yu-mei Zhou, Wen-qing Zhang, Lie-ping Zhong, Xi-liang Nie and Ding-sheng Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **167** (1997), 136.

## STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ ALLOYS EPITAXIALLY GROWN ON GaAs(001) Surface\*

JING CHAO WU YI-ZHENG DONG GUO-SHENG JIN XIAO-FENG

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 1 June 1998; revised manuscript received 13 July 1998)

### ABSTRACT

The experimental results about structures and properties of  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  alloys grown epitaxially on GaAs(001) surface have been reported. For  $x > 0.8$ , the  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  alloy grows in single crystal line bcc structure, and for  $x < 0.35$ , in single crystal line fcc structure. But the epitaxial structure is quite complicated when  $0.35 < x < 0.8$ , and in this region the epitaxial  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  alloy film transforms from ferromagnetic phase to antiferromagnetic one.

PACC: 6855; 8115

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19625410, 19734002), by the Doctoral Program Foundation of State Educational Committee, by Huo Ying-Tong Education Foundation for Young Faculties, and by the Shanghai Centre of Applied Physics and the "Venus" Program of Shanghai, China.