

# FeGe 纳米线中外延应力导致的铁磁性

曾长淦<sup>†</sup>

(中国科学技术大学物理系 合肥微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

**摘要** 对在 Ge(111) 表面沿着  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向外延生长的单斜 FeGe 纳米线进行研究, 结果发现, 虽然块体单斜 FeGe 相是反铁磁性, 其纳米线却在 200 K 以下表现出强铁磁有序. 每个 Fe 原子的磁矩为  $0.8 \mu_B$ . 密度泛函计算揭示外延产生的晶格压缩使类派尔斯反铁磁基态失稳, 从而稳定实验观察到的铁磁性.

**关键词** 纳米磁性, 纳米线, 外延应力, 密度泛函计算

## Epitaxial stabilization of ferromagnetism in FeGe nanowires

ZENG Chang-Gan<sup>†</sup>

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026 China)

**Abstract** Epitaxial monoclinic FeGe nanowires have been grown on Ge(111) along the  $\langle 1\bar{1}1 \rangle$  direction. Whereas monoclinic FeGe is antiferromagnetic in the bulk, the nanowires are surprisingly strong ferromagnets below  $\sim 200$  K, with an average magnetic moment of  $0.8 \mu_B$  per Fe atom. Density functional calculations indicate that the observed ferromagnetism is stabilized by lattice compression, which destabilizes the antiferromagnetic Peierls-like ground state.

**Keywords** nano ferromagnetism, nanowires, epitaxial strain, density functional calculations

由于在技术上有非常多的应用, 对固体中强磁性的研究一直是磁学研究的重点. 然而从物理内涵来讲, 强磁性比较单调沉闷. 物理学家更感兴趣的是各种弱磁性的材料, 因为它们蕴含更丰富的物理机制, 并且可能导致一些新颖物相的出现. 人们希望能够理解其中的自旋相互作用以及自旋与其他自由度(如轨道、电荷、晶格振动等)的相互作用, 从而可以优化设计出集成度更高、能耗更低、速度更快的物理器件. 比如, 高温超导体的母体化合物磁性为反铁磁性, 但经“电子”或“空穴”掺杂后, 长程反铁磁性被抑制, 一种新颖的弱磁序—短程自旋涨落占主导. 这种短程自旋涨落被认为是和高温超导电磁紧密相关的, 很有可能是电子配对产生超导的根源. 让人惊讶的是, 最近在一些弱铁磁性材料(如  $UGe_2$ ,  $ZrZn_2$ )<sup>[1]</sup> 中, 发现在低温下超导性竟然能够和铁磁性共存, 这与以前人们的认识大相径庭. 其中的超导电子配对机理仍不完全清楚, 但可能与弱铁磁性的涨落有关.

当材料尺度缩小到纳米尺寸时, 由于尺寸效应、表面效应等而常常表现出迥异于体相的性质. 可以

预料, 磁性材料, 甚至是强磁性材料, 当尺寸降到纳米级别时, 将呈现不同于体相的丰富多彩的现象. 强铁磁性材料 Fe 通常为体心立方结构, 居里温度高达 1040 K. 然而在 Cu(100) 表面外延生长的 Fe 超薄膜则为面心立方结构, 而且其磁性随薄膜厚度变化而改变, 可以出现不同的磁性有序相, 如反铁磁性, 低自旋和高自旋铁磁性<sup>[2]</sup>. 表面效应对纳米尺度的磁性影响非常大: 反铁磁材料(如 NiO, CoO)的纳米颗粒由于表面存在没有被抵消的同方向自旋而表现出剩余的铁磁性, 甚至体相为非磁性的 Pd 纳米颗粒也能出现铁磁有序, 这是因为 Pd 纳米颗粒的某些晶面(如(100)面)上的局域态密度得到增强, 满足 Stoner 判据, 从而稳定表面的铁磁有序<sup>[3]</sup>.

在某些具有复杂相互作用的弱磁性材料中, 铁磁序和反铁磁序相互竞争, 两者的基态能量相差很小, 其中一方以微弱优势取胜, 从而使该体系表现为

2008-01-23 收到

<sup>†</sup> Email: zcgzeng@ustc.edu.cn

这一方的弱磁性有序. 因此即使施加很弱的外场也极有可能使其转变为另一磁性相. 比如对于  $\text{GeCuO}_3$ , 铁磁序和反铁磁序基态的能量差别非常小, 反铁磁序胜出. 最新的计算表明, 只要施加约 1 GPa 的静压就能使其转变为铁磁序, 并且已经被单晶块材的高压实验所证实<sup>[4]</sup>.

对于低维纳米体系, 如果外延生长在晶格不完全匹配的衬底上, 低维纳米体系内将产生衬底施加的外延应力. 对于等效于静压的外延压缩应力场, 一个自然而然的问题就是: 能否通过它来调控弱磁性纳米结构的磁性基态呢? 本文主要介绍作者在纳米线磁性研究方面的工作进展: 实验发现体相为弱反铁磁性的单斜  $\text{FeGe}$  纳米线可以外延生长在  $\text{Ge}(111)$  表面; 由于外延产生的压缩应力, 此纳米相出现长程铁磁序<sup>[5]</sup>.

块体单斜  $\text{FeGe}$  为反铁磁性, 其晶格参数为:  $a = 11.84 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.94 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.51^\circ$ , 奈尔温度为 340 K. 图 1 是中子衍射实验在 150 K 时测得的磁性结构, 这种相当复杂的自旋结构揭示了其反铁磁性是复杂自旋相互作用竞争的结果. 我们期待外延应力可以对  $\text{FeGe}$  纳米相的磁性进行调控.

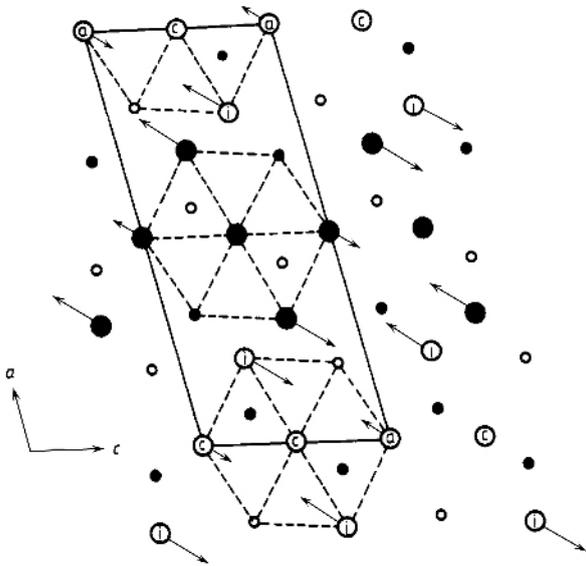


图 1 单斜  $\text{FeGe}$  体相在 150 K 时的磁性结构. 大圈和小圈分别代表 Fe 和 Ge 原子, 空圈和实圈分别表示原子位于  $y = 0$  平面和  $y = b/2$  平面

在干净的  $\text{Ge}(111)$  表面沉积 Fe, 然后退火到  $620^\circ\text{C}$ , 就可以得到自组织生长的单斜  $\text{FeGe}$  纳米线. 图 2(a) 是大范围的扫描隧道显微镜 (STM) 图像.  $\text{FeGe}$  纳米线沿着  $\text{Ge}\langle 110 \rangle$  方向生长, 这是因为

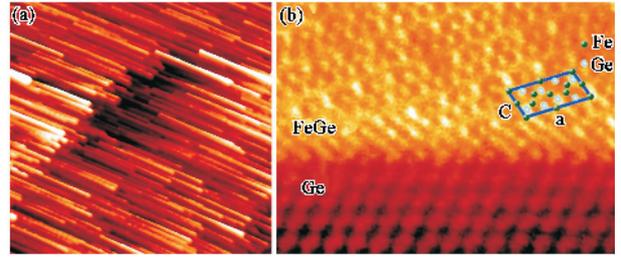


图 2 (a) 单层 Fe 蒸发到  $\text{Ge}(111)$  表面, 然后退火到  $620^\circ\text{C}$  形成纳米线的 STM 图像, 尺寸为  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  (b)  $\text{FeGe}$  纳米线 a-c 截面的高分辨 STEM 图像

单斜  $\text{FeGe}$  的  $b$  轴 ( $b = 3.94 \text{ \AA}$ ) 与  $\text{Ge}\langle 110 \rangle$  方向 (周期为  $4.0 \text{ \AA}$ ) 晶格匹配的缘故. 为了更准确地得到外延纳米线的晶格常数, 我们利用扫描透射电子显微镜 (STEM) 测量, 成功地获得原子分辨的图像 (图 2(b)). 从该图像中可以看出, 纳米线的结构确实是单斜结构, a-c 面的晶格常数也可以被确定, 其中  $a = (10.5 \pm 0.1) \text{ \AA}$ ,  $c = (5.0 \pm 0.1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.7^\circ \pm 0.2^\circ$ . 我们发现  $c$  与  $\beta$  和体相中的对应值差别不大, 但  $a$  值差异很大. 这表明在沿  $a$  轴方向存在很大的外延应力 ( $\sim 10\%$ ). 电子能量损失谱 (EELS) 对位于  $708 \text{ eV}$  的 Fe L 边和位于  $1217 \text{ eV}$  的 Ge L 边的分析也表明, 在纳米线中, 化学组分 Fe/Ge 比例为 1:1, 误差大约为  $10\%$ . 综合 STEM 和 EELS 结果, 我们可以毫无疑问地确定这些外延纳米线为单斜晶系  $\text{FeGe}$  相.

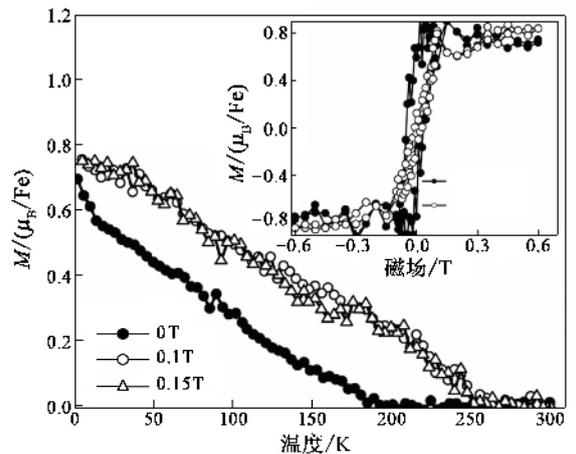


图 3 纳米线样品零场剩余磁化强度和场致磁化强度随温度的变化 (测量时磁场位于平面内, 插图是 5 K 时平面内和垂直于平面的磁滞回线)

通过超导量子干涉器件 (SQUID) 测量, 我们对样品进行了磁性分析, 结果如图 3 所示. 令人惊讶的是, 这些体相反铁磁性的单斜  $\text{FeGe}$  纳米线竟然是

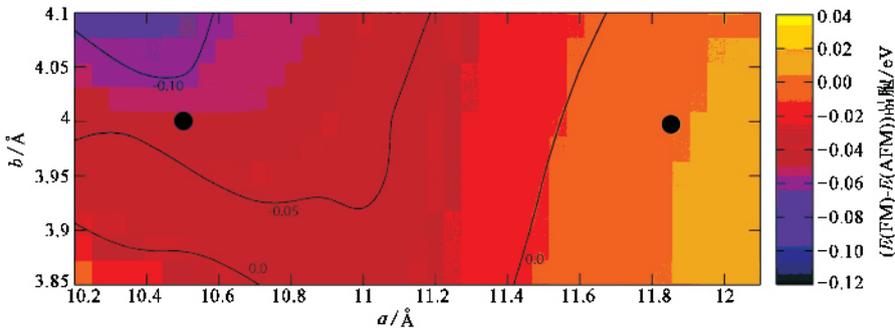


图4 计算的铁磁和反铁磁基态能量差随晶格常数  $a$  和  $b$  的变化(左边和右边的实心圆圈分别代表纳米线中和体相中的晶格常数位置)

铁磁性的。从磁化强度随温度的变化曲线看,零场剩余磁矩在 200 K 左右趋于零,而场致磁化强度却要等到 250 K 才消失。这两者的不一致可能源于各向异性很强的纳米线间的磁性耦合。居里温度应介于 200 K 和 250 K 之间。从磁滞回线可以得出 5 K 时每个 Fe 原子的磁矩为  $0.8 \mu_B$ 。如果只有表面原子才存在铁磁性耦合,那么平均每个 Fe 原子的自发磁矩将非常小,低于  $0.1 \mu_B$ 。而实验观测的磁矩接近  $1 \mu_B$ ,因此这不可能只是表面效应导致的结果,而应该是真正的整体铁磁性,即纳米线中所有的 Fe 原子磁矩都是铁磁性耦合的。

前面提到,对于有复杂竞争相互作用的体系,其电子结构和磁性对晶格变化敏感。而结构分析表明纳米线中有压缩外延应力,特别是沿  $a$  方向晶格常数相比体相减小了大约 10%。这很有可能是产生铁磁性的原因。为了验证这点,我们进行了第一性原理的局域密度泛函计算。对于弛豫后的体相单斜 FeGe 结构,铁磁性和反铁磁性存在微妙的平衡,反铁磁基态仅仅比铁磁基态每个原胞低 0.016 eV 而占优。这与体相的实验结果相符,也证实单斜 FeGe 是弱反铁磁性的。

为了验证纳米线铁磁性的来源,我们固定  $\beta = 103.51^\circ$ ,让  $c$  完全弛豫,进一步计算了铁磁和反铁磁基态能量差随晶格常数  $a$  和  $b$  的变化,如图 4 所示。结果说明,单斜 FeGe 的磁性基态确实对晶格常数很敏感,特别是沿  $a$  轴方向压缩非常有利于稳定铁磁性。对于纳米线确定的晶格常数( $a = 10.5 \text{ \AA}$ ),计算表明铁磁性明显占优,与 SQUID 实验结果完全一致。在此晶格常数位置,计算的每个 Fe 原子平均

磁矩为  $1.37 \mu_B$ ,稍大于实验观测值。另外对晶格的仔细考察发现,只有体相的晶格是稳定的。这说明纳米线中压缩晶格的稳定是衬底施加应力的结果。为了理解为什么晶格压缩能稳定铁磁有序,我们还计算了铁磁相和反铁磁相的态密度。对于不同晶格常数  $a$ ,铁磁相的态密度基本相似,而反铁磁相的态密度却强烈依赖于  $a$  值。 $a$  值很大时,费米面上下的 3d 特征峰都得到增强,而费米面的 3d 特征态密度却被耗尽,基本为零。这说明类派尔斯机制是稳定体相反铁磁性的原因。而减小  $a$  值将增强 p-d 轨道杂化,抑制 Fe 原子的磁矩,从而使铁磁性更稳定。

综上所述,单斜 FeGe 纳米线可以自发地外延生长在 Ge(111)表面,磁性不同于体相的反铁磁性,表现为铁磁性。结构表征和理论分析表明,铁磁性起源于外延生长产生的压缩应力。这一发现揭示体材料中的复杂竞争相互作用,很有可能导致其纳米相可以被调制出与体相迥异的性质,从而为功能纳米材料和器件的探索提供新的思路。

## 参考文献

- [ 1 ] Saxena S S, Agarwal P, Ahilan K *et al.* Nature, 2000, 406 : 587 ; Pfeleiderer C, Uhlarz M, Hayden S M *et al.* Nature, 2001, 412 : 58
- [ 2 ] Asada T, Blügel S. Phys. Rev. Lett., 1997, 79 : 507
- [ 3 ] Shinohara T, Sato T, Taniyama T. Phys. Rev. Lett., 2003, 91 : 197201
- [ 4 ] Filippetti A, Fiorentini V. Phys. Rev. Lett. 2007, 98 : 196403 ; Takahashi H, Mōri N, Fujita O *et al.* Solid State Commun., 1995, 95 : 817
- [ 5 ] Zeng C, Kent P R C, Varela M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 96 : 127201