

X射线磁性圆二色吸收谱

王 勃 周映雪

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

摘要 介绍了X射线磁性圆二色(XMCD)的基本概念和理论,综述了XMCD在磁学研究中的应用。XMCD吸收谱可以研究磁性薄膜与超薄膜、“三明治”结构的磁性薄膜中特定元素、特定位置的磁性质。在这些结构中理论和磁学实验均已获得与体材料非常不同的磁性性质,而XMCD可以深入了解这些现象的本质。介绍了合肥国家同步辐射实验室二期工程的磁性圆二色实验线站的总体设计及目前的发展。

关键词 X射线吸收,磁性圆二色,同步辐射,偏振

中图分类号 O434.13, O434.14, O482.51

A

近几年,磁电子学的发展为磁学的基础理论研究和磁性材料的应用开辟了一个新的领域^[1,2]。尤其是磁性功能材料在磁记录和传感器等器件领域的应用进一步推进了磁学的研究。但大部分已有的研究手段,如常规的可见和紫外波段光辐射的磁光效应,不能区分不同材料(如多层膜结构)的磁信号。X射线磁性圆二色(XMCD)却可以进行指定元素指定位置的磁性研究,因而成为磁学界的研究热点。XMCD光谱首先是Schutz等在前人理论研究^[2-5]的基础上实现的^[6,7]。他们分别测量了X射线近边吸收和扩展的精细结构。Blume和Gibbs^[8]推导了与偏振相关的X射线散射振幅的一般性表达式。理论研究指出,在接近于固体的吸收带区域的散射将存在一些新的实验现象。Hannon^[9]预言磁性材料中,起源于交换相互作用的电多极跃迁将给出强烈的磁光效应,这些效应对磁化强度很敏感。因此在X波段,由于磁性材料中电多极跃迁,存在明显的共振磁光效应。在X光的吸收带附近的一个窄光谱带中,可以观察到这些现象。本文主要给出了XMCD吸收谱的概述M,并介绍了一些基于此的新的应用领域。

1 理论背景

在元素的X波段吸收边范围内,芯能级电子吸收了X光能量后被激发至终态。当终态是一个极化的原子壳层或由于原子间的交换相互作用或自旋-轨道相互作用存在时,它将是磁敏感的态。因此从理论上说,XMCD吸收谱可以探测磁性介质中与磁性有关的电子态的微观性质。部分过渡族和稀土族金属及其化合物的3d态与4f态是与磁性有关的态,XMCD可用于下列电偶极跃迁:(1)过渡族 $2p^63d^n \rightarrow 2p^53d^{n+1}$,即将2p芯电子激发到未填充的3d态,事实上,L边的吸收跃迁包含了p-d和p-s的跃迁,由于前者要比后者的跃迁几率大20倍,因此p-d跃迁是主要的^[11];(2)稀土族的 $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^94f^{n+1}$ 跃迁,它们分别是过渡族的 $L_{2,3}$ 边和稀土族的 $M_{4,5}$ 吸收边。因此XMCD技术具有了元素分辨的本领。当然这些元素的其它吸收边也可以通过交换作用被磁化,例如过渡族的K边和稀土族的 $L_{2,3}$ 边也可以测到XMCD信号,

第一作者:王勃,男,1963年出生,1985年毕业于山东大学光学系,副研究员
收稿日期:2001-01-17

只不过要比上述跃迁的强度低^[10]。

1.1 同步辐射弯铁辐射的偏振特性

电子加速到接近光速时,若被外磁场偏转,在实验室坐标系可以观察到强辐射。为获得 X 波段的偏振光,已经发展了几种方法。最早的方法是利用弯铁自身的特性得到圆偏振光。对弯铁而言,从不同的角度观察可以得到不同偏振性的辐射:在电子轨道面上,可以获得电场分量位于轨道面内的线偏振光;在轨道面之上或之下时,由于辐射是由垂直于轨道面的线偏振和平行于轨道面的线偏振光合成的,因此辐射是椭圆偏振的。还有就是利用插入件的办法。目前这是获得 XMCD 实验所需光源的主流。因为插入件的亮度高、偏振度稳定、可调,利于开展实验。合肥同步辐射光源的 XMCD 站利用弯铁辐射,主要为软 X 射线,所以称其为 SXMCD。

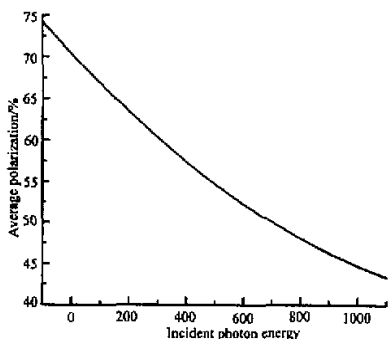


图 1 合肥同步辐射 SXMCD 实验站偏振度的理论计算值

Fig.1 Calculation of polarization at SXMCD endstation of Hefei Light Source

在 XMCD 实验中,入射光的偏振度具有重要意义。对于弯铁辐射,数值计算可以得到入射光的平均圆偏振度^[12](图 1),计算时垂直接收角为 0.1 mrad。弯铁辐射的偏振度对于同步辐射电子轨道面很敏感。实验中轨道面的随机漂移会影响到实验的结果。

1.2 偏振 X 射线的吸收

过渡金属的磁性质主要取决于它们的 d 价态电子,对于 Fe、Co、Ni,随着它们的 d 壳层逐渐填充,空穴数减少。d 带的态分为自旋向上和自旋向下两种。对于电偶极子跃迁,自旋向上/向下的电子只能跃迁至自旋向上/向下的终态。因此只要测得终态自旋向上和自旋向下的空穴数的差值,即可知道终态的自旋动量。对于圆偏振入射光,光子将角动量传递给受激光电子,若该电子的初态是一个自旋-轨道分裂的能级(如 $p_{3/2}$ 能级,即 L_3 边),则光子的角动量可以通过自旋-轨道耦合给予自旋,当然,左右偏振光将给予不同方向的角动量。由于 L_3 和 L_2 能级具有相反的自旋-轨道耦合($l+s$ 与 $l-s$),因此光电子的自旋极化方向相反。对于 d 价带,由于存在轨道角动量,因此当它“接收”光电子时,也会“探测”到不同的轨道角动量值。

上述讨论并没有涉及到介质的各向异性,即假定了跃迁和二向色性与样品的方向和入射光的方向都无关。这对于高对称性的体样品(如 FCC, BCC 或 HCP)是有效的,因为在这类结构中,化学键和电荷的分布基本是各向同性的。如果定义 Z 方向是样品表面的法线方向,对于 FCC, d 轨道可分为 e_g 和 t_{2g} 两个多重态。这两个多重态近似是各向同性的,总电荷密度也近似看作是各向同性的。可是在超薄膜或表面情况下,只存在一个对称轴,即法线方向。必须将轨道分为面内的和非面内的多重态,其态密度取平均值。Daalderop^[13]曾计算过自由的 Co 单层膜面内和非面内的态密度。计算表明,由于非面内的轨道重叠要比面内的少(即 π 键的重叠区域小, σ 键的重叠区域大),Co 的态密度分布在面内要比非面内的窄,因此在 Fermi 能级以上的空态数不同,也即空穴数不同,尽管面内和非面内的空穴数决定了电荷和自旋的各向异性,但轨道动量的各向异性主要是取决于面内和非面内的能带的带宽。非面内的带宽越窄,则面内的轨道动量越大。同样地,非面内的自旋动量要大于面内的自旋动量。一般来说,由于方向相反的自旋少数态能带和自旋多数态能带强化了电子数的差,自旋密度的非均匀性要比电荷分布的非均匀性大,但对于 Fe、Co 和 Ni,由于自旋多数态能带近乎全满,上述差异不大。

1.3 求和定则

求和定则是 XMCD 实验的理论基础。最先由 Thole^[14] 和 Carra^[15] 提出;还有用不同的方法得到的求和定则,如用不同的电子近似法^[16]或用第一原理计算自旋极化的相对论多重散射推出^[17]。Van der Laan^[18]用 jj 耦合算子推广了求和定则,使其可以适用于居间耦合的态。通过对自旋-轨道分裂的芯能级吸收边的积分,将其与基态的自旋和轨道角动量联系起来。其后,又提出了适用于 X 射线的磁性色散^[19]和光电子能谱^[20]的求和定则。偏振 X 光本身就是非各向同性的,这种非均匀性使我们可以用来测量磁性介质中电荷和角动量的各向异性。电荷求和定则^[21]、自旋求和定则^[22]和轨道求和定则^[14]将实验测得的 X 光吸收谱的积分强度和 XMCD 谱线的积分强度与介质的电学和磁学性质联系了起来。电荷求和定则给出了当偏振光入射时,谱线强度与能带的空穴数的关系。而自旋和轨道求和定则分别给出了原子的自旋和轨道角动量与 XMCD 谱的关系。

2 XMCD 吸收谱研究

由于磁性薄膜研究的重要性和同步辐射实验站的要求,因此 XMCD 实验装置基本上都配置了高真空或超高真空设备。当然这也是考虑到样品表面杂质吸附对 XMCD 信号有较大的影响。XMCD 信号的探测与 X 光吸收谱(XAS)基本相同,分为直接测量(透射法)和间接测量法^[23](包括基于 KK 关系计算的反射法、荧光产额和电子产额的测量)。

2.1 特定元素的分析

XMCD 实验可以研究复杂体系中不同元素的磁学特性,尤其在磁性薄膜中更有利。Schutz 等^[24]在金衬底上蒸镀一层厚为 0.9nm 的 Fe 膜,再镀一层 3nm 的 Al 保护层。实验测得的吸收谱如图 2 所示。根据求和定则,可以求得 Fe 的自旋角动量为 $2.19\mu_B$,轨道角动量为 $0.21\mu_B$ 。这与用其它方法和理论计算值符合得很好。当然, XMCD 的长处在于多层膜结构的分元素测量。Chen 等^[25]在 GaAs(001) 面上制备了不同的样品: A 样仅镀一层厚度为 15nm 的 Fe 膜; B 样品是在 A 上生长了 0.25ML(monolayer) Cr; C 样品是 3 层膜 Fe/Cr/Fe, 厚度为 0.8nm/1.5nm/15nm。分别测量 3 种样品的 XMCD 吸收谱。结果表明, B 样品中的 Cr 与 Fe 的磁取向是相反的,随着 Cr 层的加厚,它的 XMCD 信号越来越弱,显示 Cr 层逐渐变为反铁磁性结构。而对于 C 样品,第二层 Fe 膜的磁取向与第一层的反向平行。这些实验说明了 XMCD 技术在薄膜、超薄膜及多组分薄膜上的应用。

2.2 磁各向异性的微观起源

由于求和定则是各向异性的,因此可以用于研究磁介质的各向异性,即轨道角动量和自旋角动量的各向异性。Stohr 等^[21]用 MBE(分子束外延)制备了一个台阶形薄膜样品 Au/CoAu(111)/玻璃, Co 的厚度从 3—12ML。第一层金膜厚 2.8nm, 最上面的 Au 层厚 9ML, 作为保护层。测量时平移样品以得到不同 Co 台阶的 XMCD 信号。为测得不同方向的角动量值, X 光的人射角取 0° 和 65° 。图 3 的结果表明,在误差范围内,随着

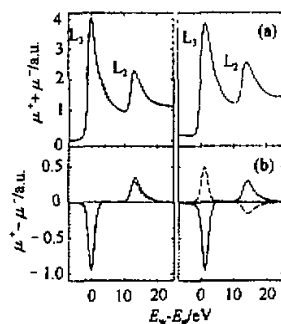


图2 Fe薄膜的XMCD信号(b)和XAS吸收谱(a)
 E_γ 是入射光子能量
Fig.2 SXMCD spectra of Fe film (b) and shows its XAS spectra (a)
 E_γ is incident photon energy

Co 层厚度的改变,面内和非面内轨道角动量表现出不同的行为。

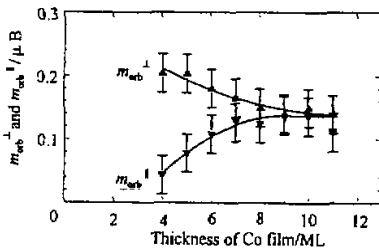


图 3 磁晶的各向异性的起源
通过测量角度依赖的 XMCD 信号,
得到与方向有关的轨道角动量

Fig. 3 The origin of anisotropy of
magnetic monocrystal

Angle-dependent orbital moments are
measured by angle-dependent SXMCD spectra

到某个元素的磁滞回线^[27]。而且从 MCD 技术的特性来看,很容易用于测量磁场强度矢量的所有分量。

Chakarian 等^[28]以一个三层膜体系为研究对象测量其中一个元素的磁场强度。三层膜的成分分别是: $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ (10.6 nm)/ Mn (0.87 nm)/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ (10.6 nm)。样品由 MBE 生长,在表面覆盖一层 3 nm 的铝膜作为保护,衬底是 $\text{GaAs}(001)$,并沉积一层 $\text{ZnSe}(001)$ 缓冲层。由于磁滞回线正比于 $\vec{k} \cdot \vec{M}$ ($\vec{k}$ 为入射光的光矢, $\vec{M}$ 是外磁场强度),为了获得 M_x 和 M_y ,选择入射光的方向位于 $X-Z$ 和 $Y-Z$ 平面,另一入射方向与上两个面均为 45° 角记录磁滞回线(图 4)。前两个取向可以测得 M_x 和 M_y ,后者可测量 $(M_x + M_y)/\sqrt{2}$,作为 M_x 和 M_y 磁滞回线的归一化量。实验证明了不存在 M_z 分量。图 4 的曲线即是 Fe 的 M_x (实心点)和 M_y (空心点)的磁滞回线。其中实线箭头和虚线箭头分别是测量 M_x 和 M_y 时外磁场的变化方向。

2.4 XMLD 和其它基于 XMCD 吸收谱的技术

在 X 波段同样存在着线二色性(XMLD)。XMLD 要求介质的电结构或磁结构是宏观反对称的,也即线偏振的对称性是指晶体的空间群而不是原子的点群。考虑具有立方空间群的晶体,即使吸收的原子是属于正方点群,也不能观察到线二色,点群仅仅决定了谱的形状^[29]。线二色性的选择定则是 $\Delta j = \pm 1, 0$ 。所有空间群是否有线二色性均可以根据对称性投影规则推出^[30]。静电场和磁场均可导致线二色性(而 MCD 只可能产生于磁场中)。这是因为静电场不可能导致磁量子数不同的态(如 $\Delta m = +1$ 和 $\Delta m = -1$ 的态)跃迁时几率上的差异,唯一能破坏这种简单的办法是引入一个时间反对称场,也就是磁场。线二色吸收实验用于磁性材料首先是 Van der Laan 等^[31]开展的。其后也有不少开展这方面工作的报道^[32]。有报道,XMLD

2.3 特定元素的磁滞回线

振动样品磁强计、磁强回转仪、铁磁共振、磁光 Kerr 效应、磁阻效应、超导量子干涉磁化率仪以及 Lorentz 电子显微镜等有很多传统的方法可以用于研究铁电薄膜的磁化强度反转。这些方法只能用于确定某一个方向的磁动量矢量的大小和取向(一般都是外磁场的方向)。Daboo 等^[26]在实验上证明了只进行纵向磁光 Kerr 效应测量即可给出两个不同平面内的磁化强度分量。尽管如此,对于多元磁性体系,上述方法均不能研究某一组分的磁性。

SXMCD 则可以研究磁化强度的反转过程。固定入射光子的偏振方向,测量某一元素的吸收边的峰值高度随外加磁场的变化而发生的改变,即可得

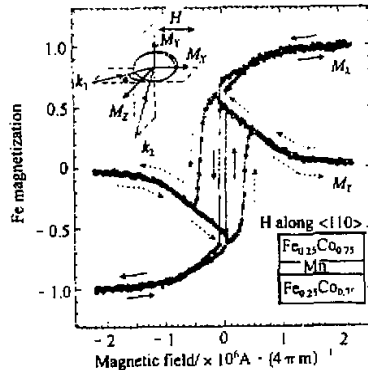


图 4 Fe 元素的磁滞回线

Fig. 4 M_x and M_y hysteresis loops for Fe
where the points are data and the solid
curves are guides for the eye

可用于探测磁晶的各向异性^[33]。

近几年,利用 XMCD 发展起来很多新技术:例如磁圆二色 EX-AFS^[6,7,34,35](MEXAFS)、磁圆二色显微术(XMCD)等。值得一提的是, XMCD 显微术已经获得了较好的图象^[36]。图 5 是 Fe 的 XMCD 显微成像。所用的样品是厚度为 0.4/0.4nm 的 Gd/Fe 多层膜。图 5 (a)中的亮线和(b)的暗线是 Fe 的磁化强度在纸面上的投影。在(b)中,由于 $\langle \sigma z \rangle$ 的符号相反,故投影是暗色的,而且由于 L_2 的吸收弱,成像的对比度也小。

3 合肥同步辐射 X 射线磁性圆二色实验线站的建设

目前软 X 射线磁性圆二色实验线站的设计已全部完成。设备也正在加工。与其他实验室设计的光束线不同的是,光束线采用了变线距光栅单色器,这样的机械结构相对简单,而且由于变线距光栅的自身消像差特性,可以获得较大的接收角而不会降低单色器的分辨率(在 1000eV 处的分辨率可达 1000)。由斩波器提供左右圆偏振光。

实验站由主室和光强监测室组成。主室分为 3 个层次。第一层是样品制备层,配备几个蒸发源可用于制备简单的多层膜;还有石英振荡器以及 RHEED,监测生长的膜厚。第二层是快速进样室和离子枪,可以清洁衬底和剥离用户样品的保护层。第三层是测量层,同步辐射光由此入射到待测样品上,由于空间和磁极的限制,磁场的磁化方向与样品的表面法线方向将有较大的夹角。这在一定程度上减弱了 XMCD 信号的强度,在数据处理上考虑矫正即可。实验站可以提供两种测试模式:一种是交替变换外磁场的方向,而入射光的圆偏振方向不变;另一种是不改变磁场的方向,通过斩波器获得两个偏振方向相反的圆偏振光。

4 结论

由于 XMCD 特有的元素分辨本领和根据实验数据计算自旋、轨道微观量的特点,应用得越来越广泛。一些磁学中其他常规手段无法得到的物理量,通过 XMCD 可以求得,这就为磁学研究提供了一个对常规实验的重要补充。类似于 XAS, XMCD 也是一种化学和结构敏感的技术。合肥的 SXMCD 实验站可以提供一些基本的 SXMCD 吸收实验技术。这对于提高国内的磁学研究水平将起到积极作用。

参 考 文 献

- 1 蔡建旺,赵见高,詹文山,等. 物理学进展,1997,117(2):119
CAI Jianwang, ZHAO Jiangao, ZHAN Wenshan, et al. Prog Phys, 1997, 117(2):119
- 2 麦振洪,徐明. 物理,1999,28(5):302
MAI Zhenhong, XU Ming. Physics, 1999, 28(5):302
- 3 Erskine J L, Stern E A. Phys Rev, 1975, B12:5016
- 4 Thole B T, Laan G Van der, Fuggle J C, et al. Phys Rev, 1985, B32(10):5107—5118
- 5 Thole B T, Laan G Van der, Sawatzky G A. Phys Rev Lett, 1985, 55(19):2086—2088
- 6 Schutz G, Wagner W, Wilhelm W, et al. Phys Rev Lett, 1987, 58(7):737—740

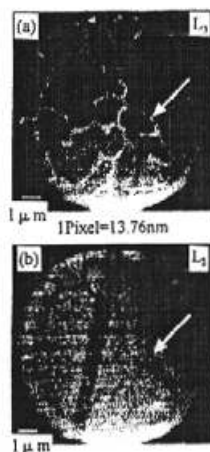


图 5 Fe 的 L_2 (a) 和 L_3 (b) 的 XMCD 显微成像
Fig. 5 Microscopic images for Fe multifilm at L_2 (a) and L_3 (b)

- 7 Schutz G, Frahm R, Maurer P, *et al.* Phys Rev Lett, 1989, **62**(22):2620—2631
- 8 Blume M, Gibbs D. Phys Rev, 1988, **B37**(4):1779—1781
- 9 Hannon J P, Trammell G T, Blume M, *et al.* Phys Rev Lett, 1988, **61**(8):1245—1248
- 10 Harp G R, Parkin S S P. J Appl Phys, 1994, **76**(10):647—673
- 11 Ebert H, Stohr J, Parkin S S P, *et al.* Phys Rev, 1996, **B53**(23):16067—16073
- 12 中科院高能物理研究所同步辐射应用室. 合肥同步辐射二期工程磁性圆二色实验站初步设计报告. 1997
Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences. Apreliminary designs of SXMCD beamline of Hefei National Synchrotron Radiation Phase II Project, 1997
- 13 Daalderop G H O, Kelly P J, Schuurmans M F H. Phys Rev, 1994, **B50**(14):9989—10003
- 14 Thole B T, Carra P, Laan G van der. Phys Rev Lett, 1992, **68**(12):1943—1946
- 15 Carra P, Thole B T, Altarelli M, *et al.* Phys Rev Lett, 1993, **70**(5):694—697
- 16 Ankudinov A, Rehr J J. Phys Rev, 1995, **B51**(2):1282—1285
- 17 Ebert H. Rep Prog Phys, 1996, **59**(12):1665—1735
- 18 Laan G van der. Phys Rev, 1998, **B57**(1):112—115
- 19 Luo J, Trammell G T, Hannon J P. Phys Rev Lett, 1993, **71**(2):287—290
- 20 Thole B T, Laan G van der. Phys Rev Lett, 1993, **70**(16):2499—2502
- 21 Stohr J, König H. Phys Rev Lett, 1995, **75**(20):3748—3751
- 22 Stohr J, Nakajima R. IBM J Res Develop, 1998, **42**(1):73—88
- 23 Idzerda Y U, Chen C T, Lin H J, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res, 1994, **A347**(1—3):134—141
- 24 Schutz G, Fischer P, Attenkofer K, *et al.* J Appl Phys, 1994, **76**(10):6453—6458
- 25 Idzerda Y U, Tjeng L H, Lin H J, *et al.* Phys Rev, 1993, **B48**:4144
- 26 Daboo C, Bland J A C, Hicken R J, *et al.* Phys Rev, 1993, **B47**(18):11852—11859
- 27 Chen C T, Idzerda Y U, Lin H J, *et al.* Phys Rev, 1993, **B48**(1):642—645
- 28 Chakarian V, Idzerda Y U, Lin H J, *et al.* J Mag Mag Mater, 1996, **156**(1—3):265—266
- 29 Brouder C. J Phys, 1990, **C2**(3):701—738
- 30 Butler P H. Point group symmetry applications methods and tables. New York: Plenum Press, 1981
- 31 Laan G van der, Thole B T, Sawatzky G A, *et al.* Phys Rev, 1986, **B34**(9):6529—6531
- 32 Schwickert M M, Guo G Y, Tomaz M A, *et al.* Phys Rev, 1998, **B58**(8):R4289—R4292
- 33 Laan G van der. Phys Rev Lett, 1999, **82**(3):640—643
- 34 Brouder C, Hikam M. Phys Rev, 1991, **B43**(5):3809—3820
- 35 Ebert H, Popescu V, Ahlers V, *et al.* Europhys Lett, 1998, **42**(3):295—300
- 36 Fischer P, Eimuller T, Kalchauer R, *et al.* J Synchro Radiat, 1999, **6**(3):688—690

X ray magnetic circular dichroism absorption spectroscopy

WANG Jie ZHOU Yingxue

(National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, 230029)

Abstract

Basic concepts and applications about XMCD absorption spectroscopy were reviewed. One may deduce the spin magnetic moments, orbital magnetic moments and magnetic structure anisotropies of magnetic elements according to sum rules of XMCD. Magnetic films, ultra-thin films and sandwich films can be studied by XMCD, in which there are distinguishing features from that of bulk samples. By now, XMCD has combined with other techniques, such as, microscopy, EXAFS/XAFS, to extend magnetic researches. The design of the beamline and endstation of soft X ray magnetic circular dichroism at the National Synchrotron Radiation Laboratory and its present development were introduced.

Key words X ray absorption, XMCD, Synchrotron radiation, Polarization

CLC O434.13, O434.14, O482.51