

同步辐射 X 射线磁二色性在自旋电子学研究中的应用^{*}

吴义政[†]

(复旦大学物理系 上海 200433)

摘要 文章对同步辐射 X 射线磁圆二色谱和 X 射线磁线二色谱的独特优点进行了综合分析,并通过一些典型应用实例说明同步辐射磁性测量技术具有元素分辨能力、高灵敏度、纳米量级空间分辨能力和皮秒量级时间分辨能力,并可用于测量铁磁性和反铁磁性,因而在自旋电子学材料和器件研究领域具有广泛的应用前景.

关键词 同步辐射, X 射线磁圆二色谱, X 射线磁线二色谱, 光电子显微镜, 铁磁性, 反铁磁性, 磁畴

Applications of X-ray magnetic dichroism in spintronics

WU Yi-Zheng[†]

(Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract The advantages of X-ray magnetic circular dichroism and X-ray magnetic linear dichroism are reviewed. With some typical examples we will show that the techniques based on synchrotron facilities have many advantages, such as elemental specification, high sensitivity, nanometer space resolution, picosecond time resolution, and the capability to measure both ferromagnetic and anti-ferromagnetic properties. These techniques are thus very powerful tools in the study of spintronics and its device applications.

Keywords synchrotron radiation, X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), X-ray magnetic linear dichroism (XMLD), Photoemission electron microscopy (PEEM), Ferromagnetism, anti-ferromagnetism, magnetic domain

1 引言

1988 年,法国 Fert 教授科研组和德国 Grünberg 教授科研组彼此独立地在 Fe/Cr 多层膜人工纳米结构中发现了巨磁电阻效应^[1-3],开创了自旋电子学的研究新领域,而他们也因为巨磁电阻效应的发现获得了 2007 年的诺贝尔物理学奖.值得指出的是,这个诺贝尔奖的颁发并不意味着自旋电子学研究就此告一段落,恰恰相反,它标志着对电子自旋进行深刻理解和有效调控的开始.自旋电子学的发展促进了许多新型自旋电子材料的发现,如庞磁电阻材料、稀磁半导体、半磁金属等.同时人们也在人工纳米磁性微结构中研究电子自旋的注入、传输、探测和调控,希望以电子自旋

作为信息的新载体,解决目前微电子技术中的瓶颈,使自旋电子技术成为引领未来的新一代微电子技术^[4,5].自旋电子学的进一步研究和发展离不开对自旋电子材料和器件的微观表征,同步辐射为自旋电子学研究提供了非常关键的测量手段,使得人们更清晰地理解自旋电子学材料和器件中的物理性质.

首先我们先探讨一下自旋电子学研究的基本需求.图 1 给出了自旋电子学器件的一个基本单元,就是在两个铁磁层中间夹一层非磁层的“三明治”结

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB921303, 2009CB929203)、国家自然科学基金(批准号:10925416)、上海市教育发展基金会“曙光学者”和霍英东教育基金会资助项目
2009-04-23 收到初稿,2009-08-11 收到修改稿

[†] Email: wuyizheng@fudan.edu.cn

构. 当两个铁磁层磁矩平行排列时, 器件具有较小的电阻; 当两个铁磁层磁矩反平行排列时, 电阻比较大. 如果中间非磁层的材料是金属材料, 电阻改变是由巨磁阻效应(GMR)引起; 如果两个铁磁层之间是绝缘层, 对应的是隧穿磁电阻效应(TMR). 这个模型器件是目前信息产业中磁读写头和一些高灵敏度磁性传感器的基本模型, 同时高阻和低阻状态也可以作为计算机信息的“0”和“1”两种状态, 因此如果将其排列成阵列就可以组成随机存储器^[5]. 需要指出的是, 这种磁性随机存储器是非挥发性的, 即使断电, 内存上的信息仍然可以保存, 可以节省大量的计算机启动时间.

深入理解上述自旋电子学器件基本单元的自旋性质, 就需要满足下面的测量要求: 首先, 需要测量和研究每一层铁磁层的磁性本质以及两层铁磁层之间的相互作用; 其次, 因为每一层磁性材料的厚度达到纳米量级, 所以对磁性的测量需要有非常高的灵敏度; 第三, 对于纳米厚度的磁性薄膜, 其表面和界面的原子磁性对整个薄膜的磁性有很大的贡献, 因此需要有对表面和界面灵敏度高的磁性测量手段, 以区分表面原子和体内原子对磁性的贡献; 第四, 现代磁存储单元尺寸在 100nm 左右, 因此需要具有纳米量级的高灵敏度的空间磁性分辨能力; 第五, 磁矩翻转速度决定了磁存储器件中的信息存储速度, 所以自旋电子学的发展要求能够在皮秒甚至飞秒量级对磁性进行研究, 并能够在实空间对翻转过程进行实时研究并控制; 最后, 自旋电子器件中经常使用反铁磁层来改善并控制铁磁层的磁学性质, 例如矫顽力和热稳定性等, 因此需要有效测量手段来研究反铁磁薄膜的特性以及反铁磁层与铁磁层之间的耦合.

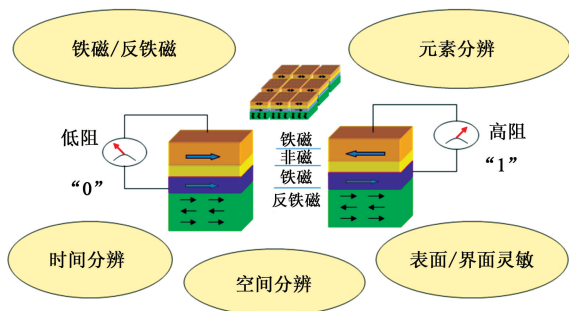


图1 自旋电子器件的基本单元及其对磁性研究的基本要求

利用其他实验手段, 很难达到上述研究要求. 本文介绍的同步辐射测量技术可以实现这些研究要求, 其中主要是利用了 X 射线磁圆二色谱(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)和 X 射线磁

线二色谱(X-ray magnetic linear dichroism, XMLD)技术. 目前我国第三代同步辐射光源——上海光源已经完工并向用户开放, 因此希望通过本文的介绍, 引发国内科研工作者利用同步辐射光源进行磁性研究的热情, 从而促进国内同步辐射测量技术和自旋电子学研究的进一步发展.

2 同步辐射偏振 X 射线的实现

对于电子自旋的研究, 必须利用同步辐射光的偏振性, 其中 XMCD 技术利用了圆偏振性, 而 XMLD 技术利用了线偏振性. 这里首先简略介绍同步辐射中如何实现对 X 射线偏振性的控制, 详细原理和装置见文献[6, 7].

在第一代和第二代同步辐射装置中, 主要是利用弯铁装置来实现同步辐射 X 射线的发射. 当高速电子在圆形轨道上运行时, 如果 X 射线在轨道平面内(即 X 射线偏离电子运行轨道平面的角度 $\Psi=0$), 发出的 X 射线是线偏振的, 其偏振方向处于电子轨道平面内, 如图 2(a)所示; 如果 X 射线不在轨道平面内, 而是偏离轨道平面一个小的角度 Ψ , 它就是椭圆偏振光, 其圆偏振度(P_c)随着角度的增加而增大, 如图 2(b)所示. 原则上, 随着出射角度 Ψ 的不同, 弯铁装置可以产生任意圆偏振度的椭圆偏振光, 但是 X 射线的强度 I 随着发射角度会急剧下降. 因此合理利用弯铁装置产生的椭圆偏振 X 射线, 需要综合考虑 X 射线的发射强度和圆偏振度.

在第三代同步辐射装置中, 可以利用螺旋波荡器这样的插入件来同时增加同步辐射的强度和偏振度. 通过螺旋波荡器的调制, 电子轨道可以呈现出图 2(c)中的螺旋状态, 发射圆偏振 X 射线. 现代椭圆偏振波荡器(elliptically polarizing undulator, EPU)一般是由四组磁铁阵列组成, 每组磁铁阵列都由不同方向的磁极周期性地排列而成, 如图 2(d)所示. 通过调节这四组磁铁阵列的间距以及相互之间的相位, 不但可以调节电子轨道, 使其以左旋或右旋螺旋线运动, 产生左旋或右旋圆偏振 X 射线, 而且也可以调节电子在一个平面内周期性振动(见图 2(d)), 产生线偏振 X 射线; 同时这个电子振动平面可以处于任何角度, 因此可以产生任意方向的线偏振光. 这不同于弯铁装置只能产生电子轨道平面内的线偏振 X 射线, 因此对于进一步研究 XMLD 效应应有极大的促进作用.

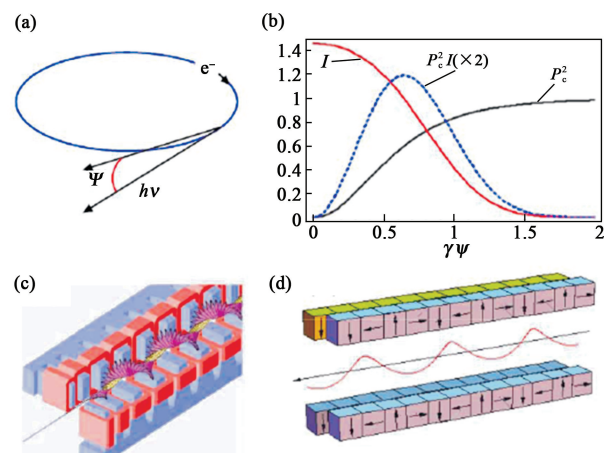


图2 (a) 电子储存环和弯铁装置中 X 射线发射角度示意图；(b) 弯铁装置中，圆偏振度 P_c^2 (黑色实线)、X 射线发射强度 I (灰色实线) 以及两者乘积 (虚线) 随着发射角度的变化 ($\times 2$ 表示该曲线所对应的数据放大 2 倍)，其中 γ 是电子总能量和电子静止能量之间的比值， Ψ 为 X 射线偏离电子运行轨道平面的角度；(c) 螺旋波荡器中电子螺旋轨道示意图；(d) EPU 中磁铁和电子轨道示意图 (参阅文献[7])

3 X 射线吸收磁圆二色谱(XMCD)技术

所谓 X 射线吸收磁圆二色，就是由于磁性材料对于左旋和右旋圆偏振 X 射线吸收的不同而产生的二色性现象。众所周知，当入射 X 射线的能量正好为芯能级到费米面的能级差时，产生共振吸收，并在吸收谱中出现吸收峰。对于磁性材料，在费米面附近，自旋向上和向下的电子态密度是不同的(图 3 (a))，由于跃迁选择定则的限制，对左旋和右旋圆偏振 X 射线的吸收存在不同，从而出现 X 射线吸收磁圆二色现象。图 3(b)显示了当 Co 磁矩方向和入射 X 射线平行或反平行时的吸收谱，可以看到，在 Co 原子 L_3 和 L_2 吸收边附近，X 射线吸收有很大不同。图 3(c)是两条吸收谱的差谱，也就是通常所说的 XMCD 谱。对于 XMCD 技术的详细原理介绍，可参阅文献[7,8]。XMCD 技术能够得到许多传统磁学测量方法所无法获得的信息，因此，从 Schütz^[9] 等人在 1987 年对 Fe 的 K 吸收边开展 XMCD 技术研究以来，XMCD 技术受到国际磁学研究工作者的广泛关注。这里需要指出的是，通常对于 3d 磁性金属元素，XMCD 主要测量光子从 2p 跃迁到 3d 能级的 L 吸收边，而对于 4f 稀土材料，一般测量光子从 3d 跃迁到 4f 能级的 K 吸收边。

磁性材料的总磁矩包括电子自旋磁矩 M_{spin} 和轨道磁矩 M_{orbit} 。磁性材料的很多磁学性质，例如磁各向异性，都来源于自旋和轨道耦合，因此如果能够

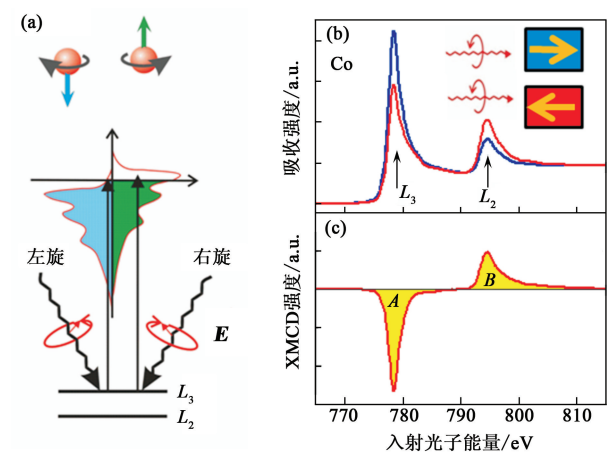


图3 (a) XMCD 的原理示意图；(b) 磁矩与入射光自旋方向平行或反平行时，在 Co 的 L_2, L_3 吸收边附近的 X 射线吸收谱；(c) Co 的 XMCD 谱 (也就是图(b)中两条吸收谱的差谱)

在实验上分别定量测量自旋磁矩和轨道磁矩，将有助于理解磁各向异性等磁学性质的本质。Thole 和 Wu 等人分别在理论上指出，利用 XMCD 技术可以对自旋磁矩和轨道磁矩进行定量测量^[10,11]，很快 Chen 等人就在实验上进行了验证^[12]。简单来说，轨道磁矩和自旋磁矩与图 3(c)中 L_3 和 L_2 吸收边的 MCD 谱线积分面积 A 和 B 相关，也就是 $M_{\text{spin}} \propto A + 2B$ 和 $M_{\text{orbit}} \propto A - B$ 。如果 $A > B$ ，说明轨道磁矩和自旋磁矩平行排列；反之，说明轨道磁矩和自旋磁矩反平行排列。一般而言，在 3(d)金属体材料中，由于晶体场的作用使得轨道磁矩非常小，但是如果降低材料的维度，由于对称性的破缺，轨道磁矩将有很大的增强。Gambardella 等人^[13,14]研究了生长在 Pt(111)衬底上的 Co 的原子团簇、单原子链、单原子层膜和体材料的 XMCD 谱，如图 4 所示。可以看到，随着维度的降低，XMCD 谱中 A 和 B 积分面积的差别依次增加，表明 Co 原子的轨道磁矩有很大的增强，这也说明在 Co 低维体系中具有较大的自旋轨道耦合，可能会产生较大的磁各向异性。确实，生长在 Pt(111)表面的 Co 原子就具有巨大的磁各向异性，其数值是体材料各向异性值的 200 倍^[14]。另外，在图 4(d)中，被测量的 Co 原子覆盖度仅有 0.01 原子单层，但是 XMCD 技术可以将其磁性非常清楚地分辨出来，这证明了 XMCD 技术具有非常高的灵敏度。从图 4(d)可以简单估算 XMCD 技术测量灵敏度优于 1×10^{-9} emu，这比普通的超导量子干涉仪(SQUID)的灵敏度还高。

从 XMCD 的原理可以看到，只有当 X 射线的能量处于芯能级和费米面之间的共振能级时，才能

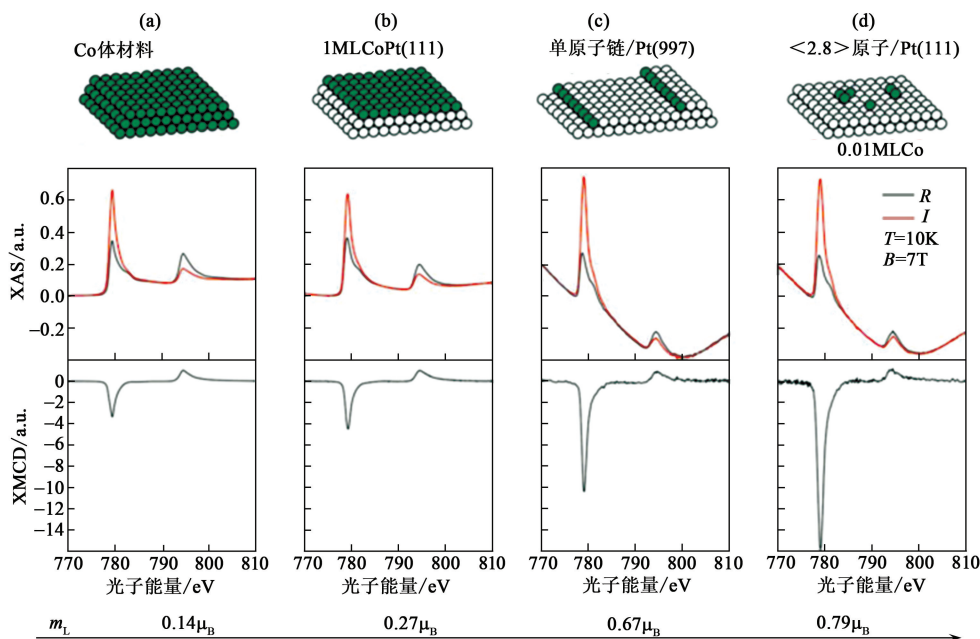


图4 (a) 三维 Co 体材料; (b) 二维 Co 单原子层; (c) 一维 Co 原子链; (d) 零维 Co 原子团簇的 L_2, L_3 边 X 射线吸收谱和 XMCD 谱. 所有材料生长在 Pt(111) 衬底上, 图(d)中的 $\langle 2.8 \rangle$ 原子表示每个团簇平均包含 2.8 个 Co 原子. 实验表明, Co 的轨道磁矩 M_L 随着维度的下降而上升^[13,14]

有磁信号的产生. 由于不同元素的共振能级的不同, 人们利用同步辐射光能量连续可调的特性, 可以通过选择 X 射线的能量, 分别研究不同元素的磁性. XMCD 测量技术的元素分辨能力具有其他磁测量手段所不具有的特点. 在合金材料或多元素材料中, 人们可以通过研究不同元素对磁性的贡献来进一步研究新型磁性材料中磁性来源的机理; 而在多层膜材料中, 如果不同磁性层由不同磁性元素组成, 那么可以通过研究不同铁磁层的磁性来研究其中的磁耦合特性. 例如, 半导体自旋电子学领域中研究最广泛的稀磁半导体材料 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, 其理论研究结果表明, 磁性来源于其中的 Mn 掺杂原子, 但是只有利用元素分辨的 XMCD 技术才能够在实验上测量出来^[15], 除 Mn 原子具有磁性外, Ga 原子和 As 原子也具有弱磁性, 并且其自旋方向正好相反, 如图 5 所示. 这个实验说明, Mn 的掺杂可以诱导 Ga 原子和 As 原子的轨道磁矩, 使 Mn 离子磁矩产生间接交换作用, 从而产生铁磁性.

磁滞行为是铁磁材料所具有的基本特性之一, 利用 XMCD 技术也可以进行磁滞回线的测量. 如果将入射的 X 射线能量固定为待测元素的吸收边, 当磁矩随着磁场发生翻转时, 磁矩相对于 X 射线入射方向发生变化, X 射线吸收强度会随之发生改变 (如图 3 所示), 因此在扫描磁场过程中, 吸收信号随磁场的变化反映了磁性材料的磁滞行为. 需要强调

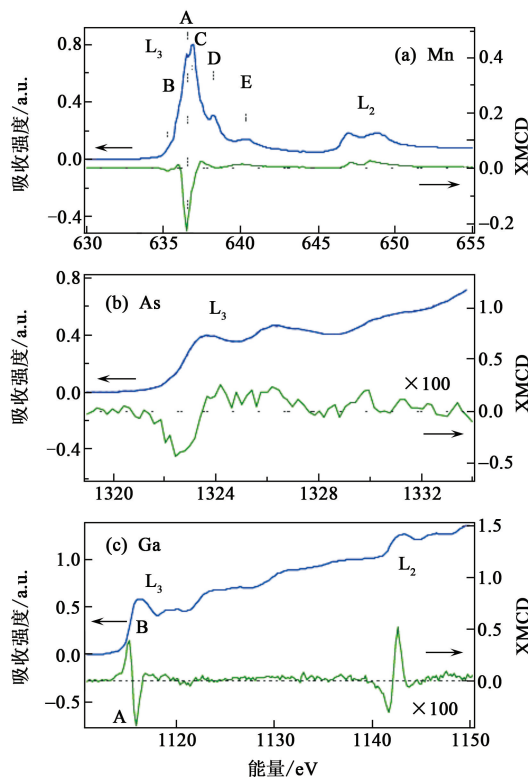


图5 $\text{Ga}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{As}$ 稀磁半导体中 Mn, As 和 Ga 元素的 L 边吸收谱和 XMCD 谱. 实验结果表明, Mn 掺杂可以诱导 Ga 和 As 离子的磁矩^[15]

的是, XMCD 技术具有元素分辨能力, 可以用于测量同一合金材料或多层膜中不同元素的磁滞回线, 从而可以用来进一步研究不同元素或不同原子层之

间的磁性耦合. 图 6 给出了一个简单的例子^[16], 就是利用 XMCD 技术分别测量了 Co/Cu/FeNi 三层膜中 Co 原子和 Ni 原子的磁滞回线. FeNi 层中 Fe 元素和 Ni 元素磁滞回线是完全一致的. 当中间 Cu 层厚度 t_{Cu} 为 6nm 和 8nm 时, Co 和 FeNi 之间的耦合使得两者一致排列, 而当 $t_{\text{Cu}} = 10\text{nm}$ 时, 两者之间的耦合非常弱, 因此, Co 和 FeNi 存在完全不同的磁滞行为, 具有不同的矫顽力. 其他磁性研究手段只能测量总磁矩随磁场的变化, 不可能像图 6 一样得到各元素组分对磁性的贡献.

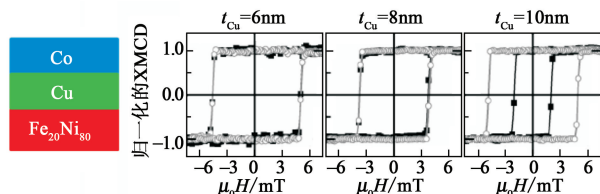


图 6 Co/Cu/FeNi₈₀ 三层膜中 Co 层(空心点)和 FeNi 层(实心点)的元素分辨磁滞回线随着中间 Cu 层厚度 t_{Cu} 的变化^[16]

在一些化合物磁性材料中, 磁性元素往往具有多个化学价态, 而这些不同化学组态的原子对于总体磁性具有不同的贡献, 相互之间的耦合关系也可能呈现复杂的关系. 前面已经提到, XMCD 技术是基于从芯能级到费米面附近导带的跃迁, 其吸收信号必然受到材料导带性质的影响, 因此 XMCD 技术也具有一定的化学分辨能力, 这对于研究磁性有机分子材料(例如单分子磁体)中的磁性来源及其自旋排列具有非常重要的作用. 在单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (简称 Mn₁₂-ac) 中, 存在 8 个 +3 价 Mn^{3+} 离子, 4 个 +4 价 Mn^{4+} 离子(图 7(a))^[17], 那么 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子的自旋是如何排列的? 图 7(b)和 7(c)分别给出 Mn_2O_3 和 MnO_2 材料中 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子的 X 射线吸收谱 XMCD 谱, 两者有明显差别. 图 7(d)给出了 Mn₁₂-ac 的测量结果, 与前两者也是完全不同的. 通过实验和理论比较, 可以得到 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子的自旋反向排列的结论. 这个例子说明, XMCD 技术可以用于研究复杂磁性团簇如分子磁体中的自旋结构. 但是为了使得磁性团簇的总磁矩一致排列, 样品需要置于强磁场和极低温条件下才能进行 XMCD 的测量.

传统的磁性材料中一般存在 3d 或 4f 磁性金属原子, 但是最近发现的许多新型磁性材料中并不存在这些传统磁性原子. 例如, 高纯石墨晶体经过离子辐照等方式处理后, 可以呈现一定的铁磁性, 但是

其中就没有任何传统磁性元素^[18]. 利用 XMCD 技术, 可以研究其中磁性的来源. 石墨中的碳原子具有不同的化学键, Ohldag 等人^[19]利用 XMCD 技术对其进行了研究, 结果表明, 石墨中碳原子的 π 键对其铁磁性起到了决定性的作用. 因此, XMCD 技术对于有机磁体等新型自旋材料的磁性研究也起到了很重要的作用, 相关研究工作见文献[7].

4 X 射线吸收磁线二色谱(XMLD)技术

前面介绍的 XMCD 效应与材料的局域净磁矩 $\langle M \rangle$ 相关, 但是在反铁磁材料中, 净磁矩 $\langle M \rangle$ 为零, 就没有 XMCD 效应. 人们发现, 可以利用同步辐射 X 射线的线偏振性来研究反铁磁的磁性^[20,21]. 如果反铁磁材料中的自旋方向是杂乱无章的, 那么无论入射 X 射线的偏振方向如何变化, 测量得到的 X 射线吸收谱都不会变化(图 8(a)); 但是如果反铁磁自旋是沿着某个固定方向排列, 那么即使净磁矩为零, 入射 X 射线偏振方向 and 自旋平行或垂直时, 磁性元素吸收边附近的吸收谱也是不相同的, 如图 8(b)所示, 这就是 X 射线吸收磁线二色现象(简称 XMLD). 当 X 射线偏振方向在两者之间连续变化时, 吸收谱也作相应的连续变化. 目前 XMLD 现象主要用于研究 Fe_2O_3 , NiO , CoO 和 LaFeO_3 等反铁磁氧化物的反铁磁特性.

对反铁磁性进行测量的传统研究手段(例如中子衍射), 由于受测量灵敏度的限制, 只能对反铁磁体材料进行研究. 目前几乎所有自旋电子器件都是基于薄膜结构的, 只有 XMLD 技术能够直接研究反铁磁薄膜中的自旋结构. 图 8 显示的实际上是生长在 Ag 单晶表面的 NiO 薄膜的 XMLD 效应. 对于外延在 Ag(001)表面的 NiO 薄膜, Ni^{2+} 离子自旋是处于薄膜平面之内的, 但是具有面内各向同性^[22], 因此对于垂直样品入射的 X 射线, 无论偏振方向如何, Ni 的 L_2 吸收边上吸收谱线都是相同的(图 8(a)). 但是对于 NiO 生长在 Ag 的台阶表面上, 原子台阶会诱导面内单轴磁各向异性, 使得 NiO 的磁矩沿着台阶方向或垂直于台阶方向排列, 这样垂直入射的 X 射线偏振方向平行或垂直于台阶时, 在 Ni 的 L_2 吸收边上的吸收谱线有很明显的不同(图 8(b)). 利用 NiO 的 L_2 谱线两个吸收峰的强度关系, 可以判断 NiO 自旋的方向^[23]. 通过 XMLD 效应, 我们可以确定原子台阶可以使得 Ni^{2+} 磁矩沿着台阶方向排列^[24,25], 这个研究是其他手段所不能实现的.

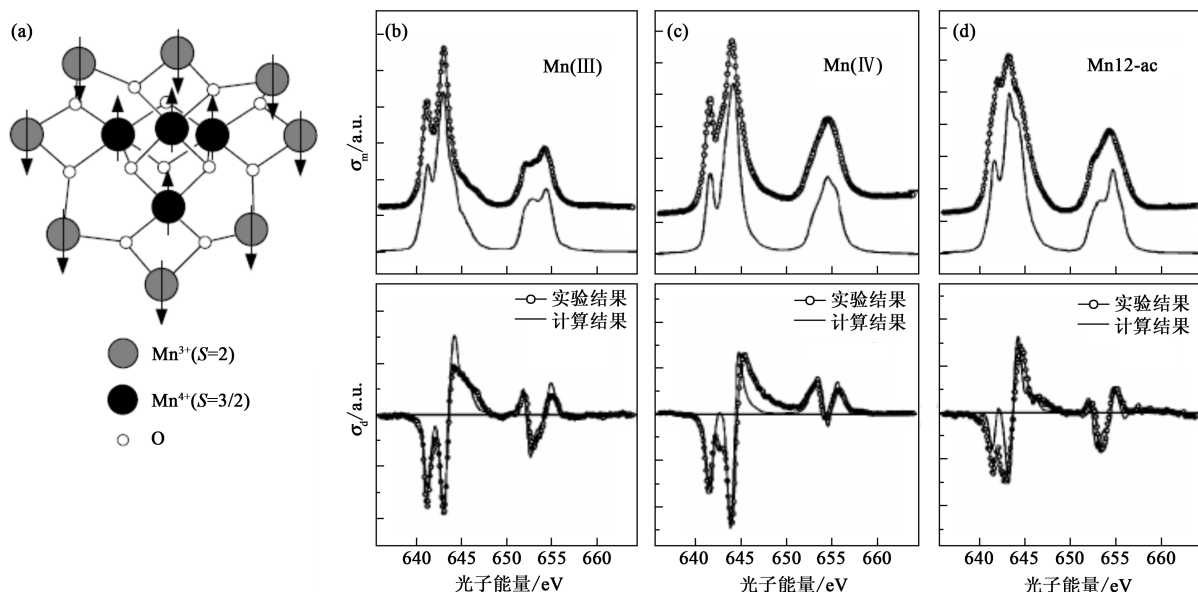


图7 (a) Mn12-ac 的 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子自旋排列示意图; (b) Mn_2O_3 中 Mn^{3+} 离子的 X 射线吸收谱和 XMCD 谱; (c) MnO_2 中 Mn^{4+} 离子的 X 射线吸收谱和 XMCD 谱; (d) Mn12-ac 中 Mn 的 X 射线吸收谱和 XMCD 谱(图(b),(c)中的实线是理论计算结果^[17]. 图中纵坐标 σ_m 和 σ_d 分别表示 X 射线吸收强度和 XMCD 强度)

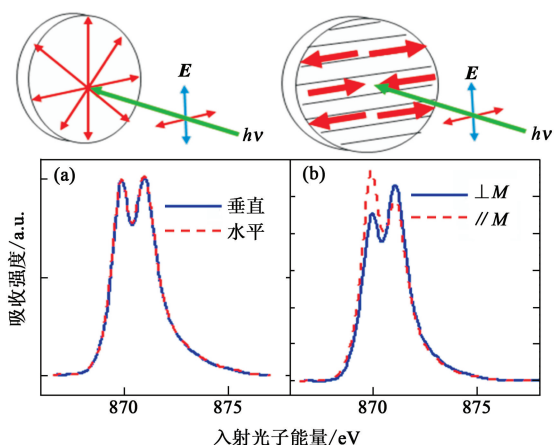


图8 NiO 薄膜生长在(a) Ag(001)和(b) Ag(118)台阶表面的 XMLD 谱线. 实线和虚线分别表示 X 射线偏振方向处于竖直面内或水平面内, X 射线入射垂直于样品表面

前面已经介绍了利用 XMCD 技术可以测量铁磁层的磁性, 因此对于铁磁/反铁磁材料组成的交换偏置结构, 如果同时利用 XMCD 和 XMLD 技术分别测量铁磁材料和反铁磁材料, 就可以直接研究铁磁/反铁磁异质结中的交换耦合以及在界面处自旋的排列. 例如, 利用 XMCD 和 XMLD 技术, Zhu 等人^[26]证明了在 Co/NiO 体系中, Co 磁矩可以在 NiO 薄膜中诱导磁单轴各向异性, 而 Elke 等人也进一步证明了 Co 和 NiO 自旋之间存在 90° 耦合^[23]. 其他实验手段不可能在一块样品中同时测量其中的铁磁和反铁磁特性, 从而体现了利用同步辐射进行自旋电子学研究的一大优势.

XMLD 效应不但在反铁磁材料中存在, 而且在铁磁材料中也存在. 铁磁材料磁矩可以沿某一方向排列, 当入射光偏振方向和磁矩平行或垂直时, 吸收边附近的吸收谱也可以是不同的^[27]. 理论计算表明, 3d 金属的 XMLD 效应也存在求和规则^[28], 并可用于定量计算磁各向异性, 随后, 这个理论预测也得到了实验验证^[29]. 但是由于铁磁材料的 XMLD 测量要求比 XMCD 效应严格得多, 因此很少被用于研究铁磁性.

5 元素分辨的磁成像

磁存储器件例如硬盘的应用主要基于其磁畴结构, 因此磁记录工业的发展需要对磁畴性质进一步开展研究. 对于磁畴的测量有多种方法, 例如磁力显微镜、磁光显微镜、自旋极化扫描隧道显微镜等. 由于同步辐射技术具有其他手段所不拥有的元素分辨特性, 同步辐射 X 射线显微技术也成为越来越普遍的一种磁畴测量技术. 目前世界上每一个已经建成的第三代同步辐射光源都配备了高分辨的 X 射线显微镜.

基于同步辐射的 X 射线显微镜(如图 9 所示)有以下三种: 第一种是扫描透射 X 射线显微镜(scanning transmission X-ray microscope, 简称 STXM, 见综述文献^[30,31])(图 9(a)), 就是将 X 射线聚焦到纳米尺度照射到样品上, 然后扫描样品

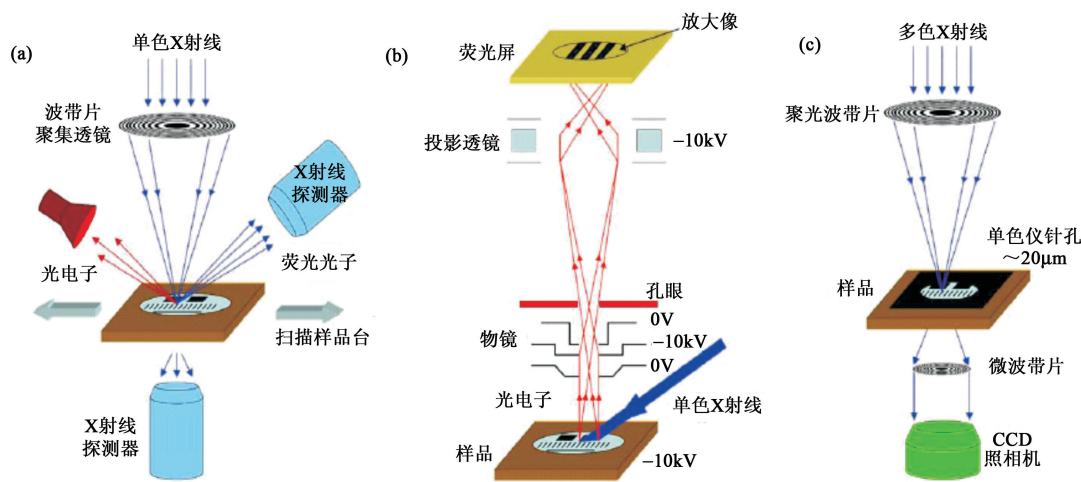


图 9 三种 X 射线显微镜的结构示意图[7]:(a)扫描透射 X 射线显微镜;(b)光电子激发显微镜;(c)X 射线透射显微镜

并测量 X 射线透射强度、全电子产额和 X 射线荧光发射强度随着样品位置的变化;第二种是光电子激发显微镜(photoemission electron microscopy, 简称 PEEM, 见综述文献[32—34]),如图 9(b)所示. 因为 X 射线入射可以产生大量的二次电子,这些二次电子可以通过电子显微镜成像,相片的亮暗对应了样品上不同位置二次电子产生的多少;第三种显微镜是 X 射线透射显微镜(X-ray transmission microscopy, 简称 XTM, 见综述文献[35]),如图 9(c)所示,它是在 X 射线透射通过样品后,在经过一个 X 射线棱镜在 X 射线相机上成像,相片上的亮暗对应样品上不同位置透射强度的高低.这三种显微镜由于其测量方式的不同,各有其优缺点. STXM 的优点是适用范围较广,可以通过测量 X 射线透射强度或 X 射线荧光发射来研究体材料性质,也可以通过全电子产额来研究材料的表面性质,但因为需要逐点扫描,这一种手段的成像速度较慢,不适用于研究样品快速变化的过程. PEEM 的优点是可以实时成像,但是受到二次电子穿透深度的限制,只能研究非常薄的样品,同时也只能在真空中进行测量,不能适用于生物样品. XTM 的优点是可以测量体材料,甚至可以测量一些生物样品,但是受到 X 射线穿透深度的限制,样品只能在一些非常薄的衬底上制备,这就对样品的制备有相当的限制. 进行 XTM 测量所用的衬底一般是厚度为 100nm 左右的 Si_3N_4 . 如果 STXM 中测量 X 射线透射强度,多数情况下也需要利用 Si_3N_4 来制备样品. 目前这三种 X 射线显微镜的分辨率都在 20nm 左右,新一代经过光学纠正的 PEEM 的分辨率理论上将优于 5nm,因此同步辐射被广泛应用于纳米磁性研究领域[36].

基于 XMCD 效应,X 射线显微镜可以进行铁磁材

料磁畴的测量. 对于入射的圆偏振 X 射线,不同磁畴中磁矩方向相对于 X 射线夹角各不相同. 当入射 X 射线能量在材料的吸收边时,由于 XMCD 效应会产生不同的信号,因此在 X 射线成像中会产生不同的衬度. 如图 3 所示,不同的元素具有不同的吸收边,通过调节 X 射线的能量,可以测量同一样品同一位置不同元素的磁畴,因此可以利用 X 射线显微成像来研究合金等复杂材料和磁性多层膜中的不同元素之间的磁性耦合. 图 10 显示了利用 PEEM 测量的 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ 材料中 Co 和 Fe 的磁畴[37], Co 和 Fe 的磁畴中亮暗是完全一致的,这说明 Co 原子和 Fe 原子的磁矩是铁磁耦合. 如果是反铁磁耦合,Co 原子和 Fe 原子磁矩将反向排列,其磁畴对比度应该是正好相反的. 另外,其中 Cr 原子也被极化并具有磁性,利用 PEEM 也可以测量到 Cr 的磁畴.

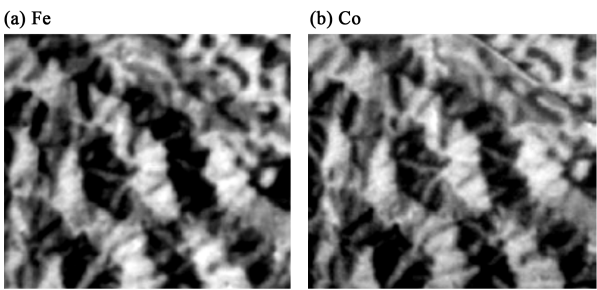


图 10 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ 材料中 Fe 和 Co 元素的磁畴[37]

如果基于 XMLD 效应,X 射线显微镜也可以测量反铁磁材料的反铁磁磁畴. 当反铁磁磁畴的磁矩方向与入射 X 射线偏振方向平行或垂直时,在吸收边能量处产生不同的信号. 图 11(a)显示了 LaFeO_3 反铁磁薄膜中不同磁畴处 Fe 元素的线偏振吸收谱,在 L_3 和 L_2 吸收边都存在明显的 XMLD 效应[38]. 如果 X 射线能量分别处于 A 或 B 处,利用 PEEM 就可以测量 LaFeO_3

薄膜的反铁磁磁畴。从图 11(a)可以看到,在能量处于 A 和 B 处时 XMLD 效应是相反的,因此在 A 和 B 处测量的磁畴亮暗正好相反。如果将 P_A 图和 P_B 图相除,就可以消除一些本底信号,使得磁畴的对比度更好。需要强调的是,目前还没有其他实验手段能够在纳米量级内研究反铁磁磁畴。

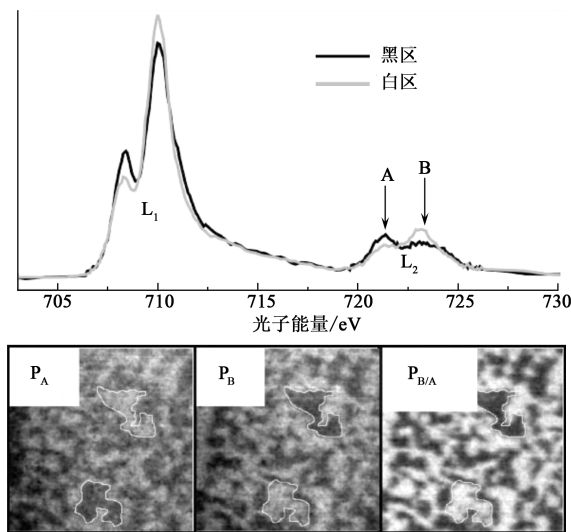


图 11 上图表示 LaFeO_3 材料中不同磁畴中的 X 射线吸收谱线;下图中 P_A 和 P_B 分别表示光子能量在 A 和 B 处测量得到的磁畴图像, $P_{B/A}$ 表示 P_B 和 P_A 两幅图的比值^[38]

利用同步辐射 XMCD 和 XMLD 效应,可以研究同一块样品中的铁磁磁畴和反铁磁磁畴。这对于铁磁/反铁磁异质结构的磁性研究有非常重要的意义,因为我们可以实空间内研究铁磁/反铁磁交换耦合特性,从而在微观尺度上研究交换耦合效应的本性。图 12 分别显示了 Fe/NiO 双层膜中同一个位置处的 Fe 的磁畴和 NiO 中 Ni^{2+} 的反铁磁磁畴。可以看到 Fe 磁畴具有三种颜色,对应 Fe 磁矩平行(白色)、反平行(黑色)或垂直(灰色)于入射 X 射线的三个方向。但是 NiO 的反铁磁磁畴只有两种颜色,分别对应自旋平行(黑)或垂直(白)于入射 X 射线偏振方向。可以看到,在同一个磁畴内,Fe 层的自旋和反铁磁 NiO 层的自旋是互相垂直排列的,这表明在这一体系中,铁磁和反铁磁自旋是正交耦合,这和利用 XMLD 吸收谱得出的结论是一致的^[23]。而在 Co/ LaFeO_3 交换偏置体系中,PEEM 测量表明,Co 自旋和反铁磁 LaFeO_3 自旋是平行排列的^[39]。

6 元素分辨的自旋动力学研究

磁性材料的自旋动力学性质是磁信息存储工业

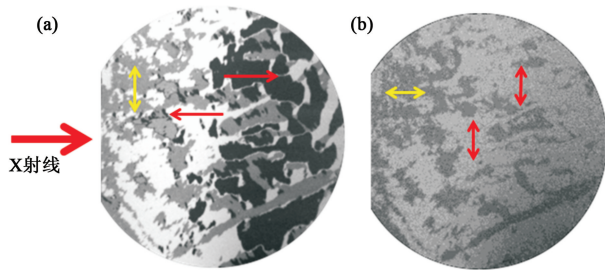


图 12 $\text{Fe}(2\text{nm})/\text{Ni}(2.2\text{nm})/\text{Fe}(001)$ 中 Fe 的铁磁磁畴(a)和 NiO 反铁磁磁畴(b),同一位置的 Fe 和 NiO 自旋互相垂直,图像直径为 $60\mu\text{m}$

的关键问题之一,因为它决定了信息存储的速度。利用光学测量手段,人们已经可以在飞秒量级测量自旋的动力学行为。但是在自旋电子学器件中,需要了解不同铁磁层的动力学行为,这一点只有利用同步辐射技术才能够实现。同步辐射是脉冲 X 射线源,每个脉冲的宽度为 100ps 左右,因此可以作为探针测量磁性随时间的变化。Bonfim 等人首先在实验上证明了利用同步辐射进行自旋动力学研究的可能性^[16]。在图 6 所示的 Co/Cu/ $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 三层膜体系中,Co 层和 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 层之间的铁磁耦合强度随着 Cu 层厚度的增加而下降。首先在负方向施加 5mT 稳恒磁场,此时磁矩沿着负方向;在正方向施加不同强度的脉冲磁场,时间宽度为 30ns,然后观测磁矩随着时间的变化。图 13 为 Co 层和 FeNi 层 XMCD 信号随着时间的变化。可以看到,当 Cu 层厚度较小,层间耦合强度很大时,两个铁磁层动力学过程完全一致。而 Cu 层厚度较大时,Co 层和 FeNi 层之间完全退耦合,因此两者的自旋动力学行为完全不同。当 Cu 层厚度为 8nm 时,从静磁学测量(图 6)可以看到,Co 层和 FeNi 层的磁滞回线是一致的,但是图 13 表示两者的动力学行为有很大不同。这个实验表明,利用同步辐射技术的元素分辨能力,可以独立测量复杂异质结构中不同铁磁层,或复杂材料中不同元素的自旋动力学行为,从而可以对动力学过程中的磁性耦合展开研究。

自旋电子学研究和器件设计,需要了解自旋在空间尺度上的动力学行为。如果利用光学测量手段,由于受到光波长的限制,只能在亚微米范围内对自旋动力学开展研究,但是利用同步辐射成像技术,可以在纳米尺度下研究自旋的动力学行为。Choe 等人^[40]在美国先进光源同步辐射中心(advanced light source)利用同步辐射研究了涡旋磁畴的动力学变化行为。如图 13 所示,他们制备了 $1\times 1\mu\text{m}^2$, $1\times 1.5\mu\text{m}^2$, $1\times 2\mu\text{m}^2$ 三种 FeNi 合金薄膜矩形结构。

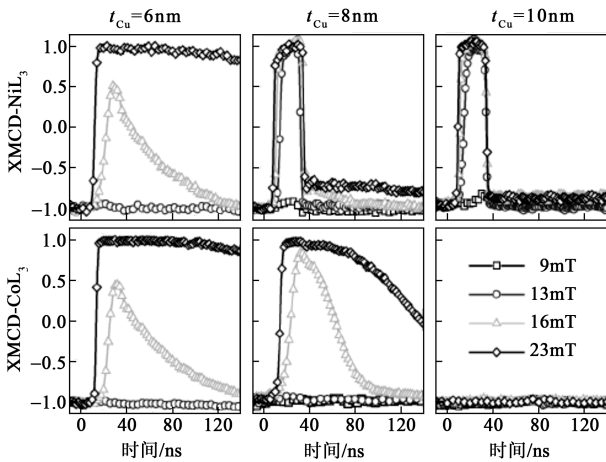


图 13 Co/Cu/Fe₂₀Ni₈₀ 三层膜中 FeNi 层(上排)和 Co 层(下排)在不同 Cu 层厚度和脉冲磁场强度下的磁矩随着时间变化的自旋动力学行为^[16]

在这样的磁性微结构中,由于退磁能的作用会形成涡旋磁畴,图中箭头标出了磁矩的方向;然后利用“泵浦—探测”(pump-probe)的方法来测量经过脉冲磁场扰动后磁畴随时间的变化.图 14 给出了三种磁结构在不同时刻的磁畴结构,可以看到在~2ns 和~4ns 时,磁畴确实存在明显的变化.通过仔细定量的分析可知,涡旋磁畴的中心点经磁场扰动后作进动,具体实验细节见文献[29,34,40].在这一实验中,空间分辨率和时间分辨率分别为 100nm 和 100ps.目前自旋电子学器件的尺寸已经在纳米量级,因此需要在更高的时间分辨能力和空间分辨能力之下研究自旋动力学行为,这也是同步辐射磁测量技术的主要发展方向.

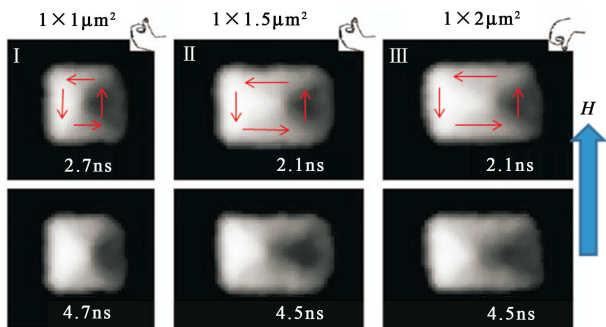


图 14 三种尺寸下的矩形 FeNi 合金结构的“涡旋”磁畴在施加脉冲磁场后随时间的变化^[40]

7 结束语

上面我们着重介绍了具有元素分辨能力的同步辐射磁二色测量手段的特点.这里应当指出,基于同步辐射还有许多其他独特的磁测量技术,例如,软 X 射线磁

共振散射可以对磁性材料中自旋分布进行研究^[41];自旋极化光电子激发能谱可以研究磁性材料中自旋分辨的能带结构并能从带角研究磁性的起源^[42].由于篇幅限制,本文不能全部介绍.但毫无疑问的是,同步辐射测量技术具有元素分辨能力、高灵敏度、纳米空间分辨能力和皮秒时间分辨能力,必将为自旋电子学材料和器件的进一步研究作出重要贡献.

材料物理性质来源于其中的电子特性,而电荷和自旋是电子的两个基本属性,对于材料中电子自旋性质的认识必将深化对于磁性材料特性和物理本质的认识,因此国际上每一个第三代同步辐射光源都建设有数条专门进行 X 射线磁二色特性测量的实验站.由于研究条件的缺乏,在很长时间内,我国都不能在这一研究领域开展研究,无论是研究成果还是人才培养都远远落后于国际水平.中国第一个第三代同步辐射光源——上海光源的建成,将为国内这一领域磁学研究提供极好的发展契机.目前在第一批建成的实验站中,软 X 射线谱学显微光束线站——(STXM)-BL08U 束线站具有椭圆偏振波荡器,可以产生圆偏振 X 射线,并可能进行一些磁性显微的测量,但还缺乏极低温、强磁场等研究条件.同步辐射磁测量技术对于自旋电子学研究有不可替代的优势,因此,希望在上海光源后续建设中加强磁性测量束线站的建设,这样才有可能在自旋电子学研究领域赶上国际水平并走到国际前列.

参考文献

[1] Baibich M N *et al.* Phys. Rev. Lett., 1988,61:2472
[2] Binasch G, Grünberg P *et al.* Phys. Rev. B, 1989, 39: 4828
[3] Grünberg P, Schreiber R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1986, 57: 2442
[4] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S. Rev. Mod. Phys., 2004, 76:323
[5] Prinz G A. Science, 1998, 282:1660
[6] 马里敦,杨福家主编.同步辐射应用概论.上海:复旦大学出版社,2005 [Ma L D, Yang F J. Introduction of Synchrotron Radiation Applications. Shanghai: Fudan University Publishing Company, 2005 (in Chinese)]
[7] Funkh T *et al.* Coordination Chemistry Reviews, 2005, 249:3
[8] 丁海峰,董国胜,金晓峰.物理,1998, 27:621 [Ding H F, Dong G S, Jin X F. Wuli(Physics), 1998, 27:621 (in Chinese)]
[9] Schütz G, Wagner W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 737
[10] Thole B T, Carra P *et al.* Phys. Rev. Lett., 1992, 68:1943
[11] Wu R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71:3581
[12] Chen C T, Idzerda Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 1995, 75:152
[13] Gambardella P *et al.* Nature, 2002, 416:301
[14] Gambardella P *et al.* Science, 2003, 300:1130
[15] Keavney D J, Wu D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91:

- 187203
- [16] Bonfim M, Ghiringhelli G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86:3646
- [17] Moroni R, Moulin C C D *et al.* Phys. Rev. B, 2003, 68: 064407
- [18] Hühne R, Esquinazi P. Adv. Mater., 2002, 14: 753
- [19] Ohldag H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98:187204
- [20] Thole B T *et al.* Phys. Rev. Lett., 1985, 55: 2086
- [21] Kuiper P *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 70:1549
- [22] Altieri S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91:137201
- [23] Arenholz E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98:197201
- [24] Wu Y Z *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 74:212402
- [25] Wu Y Z *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78:064413
- [26] Zhu W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86:5389
- [27] Schwickert M M *et al.* Phys. Rev. B, 1998, 58:R4289
- [28] van der Laan G. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:640
- [29] Dhesi S S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 87:067201
- [30] Warwick T *et al.* Rev. Sci. Instrum., 1998, 69:2964
- [31] Raabe J *et al.* Rev. Sci. Instrum., 2008, 79:113704
- [32] Stöhr J, Anders S. IBM J. Res. Develop., 2000, 44:535
- [33] Scholl A. Current Opinion in Solid State Materials Science, 2003, 7:59
- [34] Jun F, Scholl Andreas. Science of Microscopy (chapter 9 : Photoemission Electron Microscopy (PEEM)). 2007, 657
- [35] Fischer P *et al.* Materials Today, 2006, 9:26
- [36] Srajer G *et al.* J. Magn. Magn. Mater., 2006, 307:1
- [37] Felser C *et al.* J. Phys. Condens. Matter, 2003, 15:7019
- [38] Scholl A *et al.* Science, 2000, 287:1014
- [39] Nolting F *et al.* Nature, 2000, 405:767
- [40] Choe S B *et al.* Science, 2004, 304:420
- [41] van der Laan G. Current Opinion in Solid State Materials Science, 2006, 10:120
- [42] Johnson P D. Rep. Prog. Phys., 1997, 60:1217