

# 钴原子及其团簇在 Rh (111) 和 Pd (111) 表面的扫描隧道显微学研究\*

冯卫 赵爱迪<sup>†</sup>

(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2012年2月2日收到; 2012年2月21日收到修改稿)

利用扫描隧道显微镜和扫描隧道谱 (STM/STS) 及单原子操纵, 系统研究了单个钴原子 (Co) 及其团簇在 Rh (111) 和 Pd (111) 两种表面的吸附和自旋电子输运性质. 发现单个 Co 原子在 Rh (111) 上有两种不同的稳定吸附位, 分别对应于 hcp 和 fcc 空位, 他们的高度明显不同, 在针尖的操纵下单个 Co 原子可以在两种吸附位之间相互转化. 在这两种吸附位的单个 Co 原子的 STS 谱的费米面附近都存在很显著的峰形结构, 经分析认为 Rh (111) 表面单个 Co 原子处于混价区, 因此这一峰结构是 d 轨道共振和近藤共振共同作用的结果. 对于 Rh (111) 表面上的 Co 原子二聚体和三聚体, 其费米面附近没有观测到显著的峰, 这可能是由于原子间磁交换相互作用和原子间轨道杂化引起的体系态密度改变所共同导致. 与 Rh (111) 表面不同, 在 Pd (111) 表面吸附的单个 Co 原子则表现出均一的高度. 并且对于 Pd (111) 表面所有单个 Co 原子及其二聚体和三聚体, 在其 STS 谱的费米面附近均未探测到显著的电子结构, 表明 Co 原子吸附于 Pd (111) 表面具有与 Rh (111) 表面上不同的原子-衬底相互作用与自旋电子输运性质.

**关键词:** 钴原子, Rh (111), Pd (111), 扫描隧道显微镜

**PACS:** 36.20.Kd, 81.16.Ta, 68.37.Ef

## 1 引言

宏观材料的磁性本质来源于其中微观粒子 (如原子、电子等) 的磁矩所表现出的整体效应. 随着科学技术的发展, 所研究的电子器件和自旋电子器件的尺寸已经接近原子尺度. 因此, 要实现尺寸更小的电子自旋器件或量子器件, 需要从微观尺度上探索和理解单个或少数几个原子的磁性、自旋态及其相关的电子与自旋输运性质. 扫描隧道显微镜 (STM) 作为一种强有力的表面分析仪器<sup>[1-5]</sup>, 除了具有超高的分辨率之外, 还能够方便地进行原子操纵. 因此不但可以用来研究表面吸附的单个磁性原子的电子学性质, 如近藤效应 (Kondo effect)<sup>[6-12]</sup>、磁各向异性<sup>[12-14]</sup>等, 还可以用来构造原子团簇, 并研究磁性原子之间的相互作用<sup>[14-18]</sup>. 钴 (Co) 作为一种重要的磁性原子已经被

广泛的研究, 单个 Co 原子在元素周期表中的 1B 族金属 Au, Ag 和 Cu 表面都具有近藤效应<sup>[6,8,10,11]</sup>, 其近藤温度在 50 到 100 K 之间. 而在第 8 族的非磁金属表面上部分具有磁各向异性<sup>[14,19-21]</sup>. 4d 近铁磁过渡金属如 Ru, Rh, Pd 等因在一些低维体系中特殊的磁性行为而具有重要的研究和应用价值, 在这些金属表面上吸附的单个磁性原子则有可能表现出与简单金属表面和 3d 铁磁金属表面截然不同的自旋行为, 有望出现新的现象和新的效应. 譬如, 我们最近的研究发现在 Ru (0001) 表面的单个 Co 原子具有近藤效应, 近藤温度约为 350 K<sup>[22]</sup>, 比在上述贵金属表面要高很多. Rh 和 Pd 处于元素周期表中同一周期的 Ru 和 Ag 之间, 而我们已经知道单个 Co 原子在密堆的 Ag (111) 表面也具有近藤效应, 近藤温度约为 92 K<sup>[10]</sup>. 但目前还没有对 Rh (111) 和 Pd (111) 上的单个 Co 原子的电子态结构的实验报道, 也未见有对其团簇的电子态性

\* 国家自然科学基金 (批准号: 20703041, 11074236) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: adzhao@ustc.edu.cn

质的实验研究. 在本文中, 我们利用 STM 及其谱学方法系统研究了单个 Co 原子及其团簇在 Rh (111) 和 Pd (111) 表面的吸附和电子态性质, 详细讨论了单个 Co 原子在这两种表面上费米面附近的电子态, 并且认识了在形成 Co 原子团簇之后费米面附近电子态的变化.

## 2 实验过程

我们所有的实验都是在 Omicron 公司的超高真空扫描隧道显微镜 (UHV-STM) 下进行的 [23,24], 体系的真空约为  $2 \times 10^{-11}$  mbar (1 bar =  $10^5$  Pa), STM 测量时的温度为 5 K. 在超高真空下, 经过 1000 eV 掠入射的  $\text{Ar}^+$  离子溅射以及快速退火至 1120 K, 反复多次, 最后一次退火之后快速冷却至室温, 可以得到干净的 Rh (111) 和 Pd (111) 表面. 样品冷却后传入扫描位置降温至 5 K, 然后使用电子束蒸发源在样品表面上原位低温 ( $\sim 10$  K) 沉积少量 Co 原子, 继续降温至 5 K 稳定后进行 STM 测量. 测量中使用的钨针尖是利用电化学方法制备, 然后经过  $\text{Ar}^+$  离子溅射清洁, 并且在 Au (111) 表面采用电压脉冲以及抖动等方式修饰得到的.  $dI/dV$  谱是固定针尖在某个位置之后关闭反馈, 同时在隧道结电压上叠加一个正弦波信号 (4 mV, 731 Hz), 最后通过锁相放大器探测电流的一次谐波得到的. 所有的 STM 图像都是恒流模式下得到的. 单原子操纵是通过在单原子的一侧将 STM 针尖下扎 0.2 至 0.5 nm (实际下扎距离取决于操纵前施加的偏压与隧穿电流, 即定位点), 然后移动针尖通过拖曳或推拉的方式移动原子, 并在移动后使针尖高度归位, 来实现对原子的操纵的.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Co 原子及其团簇在 Rh (111) 表面的吸附

首先来看看单个 Co 原子在 Rh (111) 表面的吸附情况, 如图 1(a) 所示. 在图中发现一共有两种不同高度的 Co 原子, 我们分别标记为 Co-a 和 Co-b, 其中 Co-a 占绝大多数, 而自由吸附形成的 Co-b 原子很少. 根据理论计算 [21], 单个 Co 原子在 Rh (111) 表面最稳定的吸附位是 hcp 空位, 其次是 fcc 空位, 这两个位置的扩散势垒约为 219 meV. 因此我们认为 Co-a 和 Co-b 分别是在低温时吸附于 hcp 空位

和 fcc 空位的单个 Co 原子, 由于扩散势垒较大, 这两个位置的吸附都是较稳定的, 但是处于最稳定吸附位的 Co 原子较多. 由于吸附于 fcc 空位的 Co 原子比吸附于 hcp 空位的 Co 原子距离表面更远 [21], 因此 Co-b 在 STM 形貌上表现得较高较亮. 我们判断较亮的 Co-b 是另一种吸附位的单个 Co 原子, 而不是自由吸附的紧密排 Co 二聚体, 理由主要有两点:

第一, 利用 STM 横向操纵技术将图 1(b) 中虚线椭圆内的两个 Co 原子推到一起, 构成了如图 1(c) 所示的紧密排 Co 二聚体. 我们发现, 构造的二聚体比图 1(c) 中同时还存在的 Co-b 要稍亮. 在图 1(c) 中的 Co-a, Co-b 和二聚体三个突起上, 沿虚线位置我们获得了他们的剖面轮廓图, 如图 1(d) 所示, 可见 Co-a 和 Co-b 虽然大小基本一样, 但是 Co-b 比 Co-a 稍高, 而二聚体明显要比 Co-b 更高更大. 因此我们认为 Co-b 是另一种吸附位的单个 Co 原子.

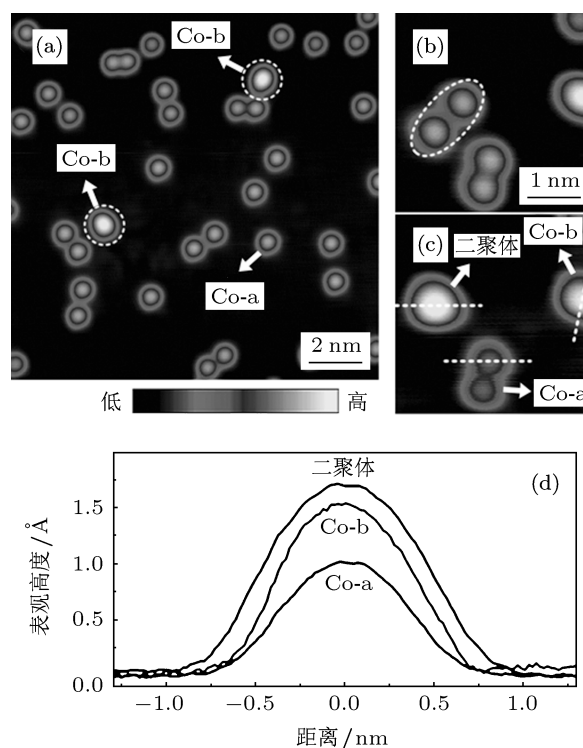


图 1 两种不同吸附位的单个 Co 原子和二聚体的高度对比 (a) Co 原子在 Rh (111) 表面的吸附情况, 有两种不同高度的突起, 分别标为 Co-a 和 Co-b; (b) 和 (c) 利用 STM 横向操纵将 (b) 中虚线椭圆内的两个 Co 原子推到一起形成了 (c) 中的二聚体; (d) 沿 (c) 中虚线位置获得的 Co-a, Co-b 和二聚体上的剖面轮廓图 (扫描条件为 1.5 V 和 6 nA)

第二, 在实验中, 我们还对自由吸附形成的 Co-b 进行了 STM 操纵, 如图 2(a) 和 (b) 所示, 将 (a) 中虚线圈内的 Co-b 推动之后, 我们发现其亮度变

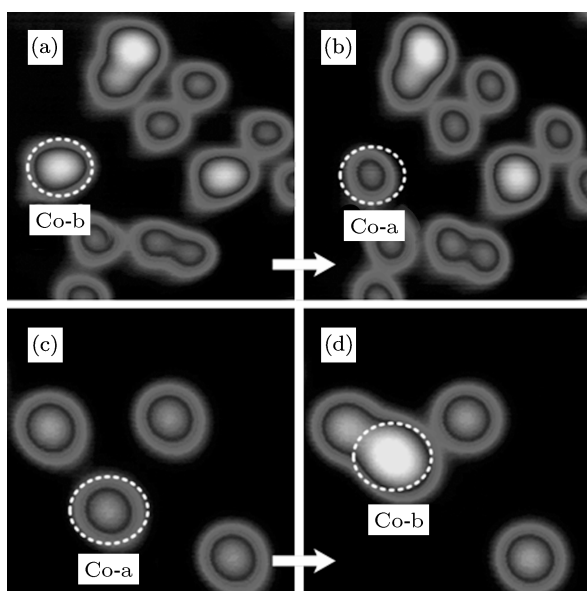


图2 利用 STM 横向操纵技术将单个 Co 原子在两种不同吸附位之间移动 (a) 和 (b) 将 Co-b 移动变成 Co-a; (c) 和 (d) 将 Co-a 移动变成 Co-b

成和自由吸附的 Co-a 一样, 如图 2(b) 所示; 另外, 通过 STM 操纵还能使高度较低的 Co-a 变成较高的 Co-b, 如图 2(c) 和 (d) 所示. 可见, Co-a 和 Co-b 之间能够通过 STM 操纵移动位置之后相互转换, 更加说明了 Co-b 是另一种吸附位的单个 Co 原子.

### 3.2 Co 原子及其团簇在 Rh (111) 表面的电子态

在知道了表面上各个突起的归属之后, 我们用同一个干净针尖采集到了图 1(c) 上的衬底 Rh, Co-a, Co-b 以及二聚体上的  $dI/dV$  谱, 如图 3(a) 上半部分所示. 在费米面附近, 针尖在衬底 Rh 上的谱并无明显特征, 而在 Co-a 和 Co-b 上的谱却都有明显的峰结构, 并且这两个峰的位置和形状也有明显区别. 另外一个针尖状态下获得的同样这些位置的谱基本也是这样的特征, 如图 3(b) 上半部分所示. 但是从这两个针尖状态下的二聚体的谱来看, 费米面附近的峰消失了. 因此, Co-b 和二聚体的  $dI/dV$  谱的不同也进一步支持了我们上面对于 Co-b 是单个 Co 原子的判断.

为了排除衬底到针尖的隧穿效应的干扰, 获得 Co 原子及其团簇的本征电子态信息, 我们将 Co 原子及其团簇上的  $dI/dV$  谱减去同一个针尖在衬底 Rh 上的谱, 如图 3 中下半部分所示. 单纯的从图 3 中单个 Co 原子上峰的位置和形状来看很像是近藤共振, 为了弄清楚这一点, 我们用法诺线型来拟合这些扣除了衬底上谱的峰结构. 除了考虑一般的法诺线型 [6,25,26]:

$$f(\varepsilon_0, \Gamma, q) = \frac{\left(q + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Gamma/2}\right)^2}{1 + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Gamma/2}\right)^2}. \quad (1)$$

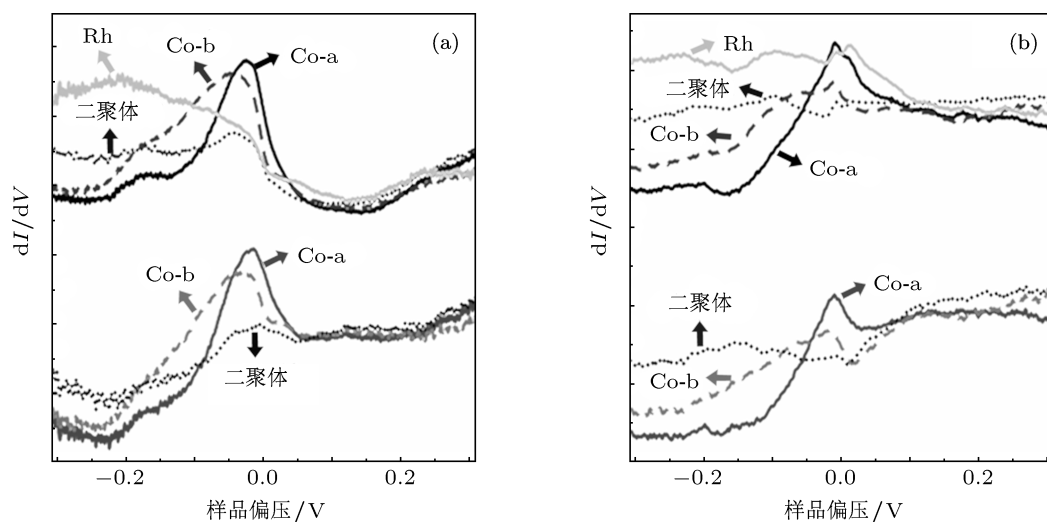


图3 Co-a, Co-b 和二聚体的  $dI/dV$  谱对比 (a) 和 (b) 上半部分: 两个不同针尖状态下获得的衬底 Rh, Co-a, Co-b 以及二聚体的  $dI/dV$  谱; (a) 和 (b) 下半部分: Co-a, Co-b 以及二聚体的  $dI/dV$  谱减去衬底 Rh 上的  $dI/dV$  谱所得

我们还考虑了常数以及线性的背景, 最后法诺线型的拟合公式如下<sup>[17,27]</sup>:

$$g(\varepsilon) = af(\varepsilon_0, \Gamma, q) + b\varepsilon + c, \quad (2)$$

其中  $\varepsilon_0$ ,  $\Gamma$  和  $q$  分别为近藤共振的峰位、半峰全宽和形状因子.

利用 (2) 式, 我们一共拟合了 12 个不同的 Co-a 上的峰, 得到的法诺拟合参数如表 1 所示. 从拟合参数的分布来看, 绝对误差值较大, 尤其是半高全宽  $\Gamma$  的误差很大, 最窄的为 72 mV, 而最宽的达到

了 132 mV, 相差约 60 mV. 相比于 Co 原子在其他表面的近藤共振基本上在费米面上<sup>[6,8,10,11]</sup>, Co 原子在 Rh (111) 上的峰位约为 -27 mV, 偏离费米面较远. 因此, 我们判断 Rh (111) 上单个 Co-a 原子上的峰并不是简单的近藤共振. 另一种吸附位的单个 Co-b 原子上的峰离费米面稍远, 而且形状上也相比单个 Co-a 原子上的有些变化, 如图 3 所示, 由此也说明在 Rh (111) 表面的单个 Co 原子上探测到的峰并不是简单的近藤共振. 下面我们将作进一步的分析.

表 1 Rh (111) 上吸附的单个 Co-a 原子上谱峰的法诺拟合参数

参数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	均值
$\varepsilon_0/\text{mV}$	-25	-23	-30	-23	-33	-38	-35	-23	-26	-21	-23	-26	-27
$\Gamma/\text{mV}$	86	96	132	128	126	108	104	120	92	72	104	122	108
$q$	4	7	6	11	14	3	3	14	33	10	34	3	12

根据安德森模型, 可以将磁性杂质分为以下几个区域<sup>[28,29]</sup>:  $\varepsilon_0/\Gamma$  的值小于 -0.5 时为近藤区 (Kondo regime), 而  $\varepsilon_0/\Gamma$  的值在 -0.5—0 之间时为混价区 (Mixed-valence regime), 其中,  $\varepsilon_0$  为磁性杂质的半充满轨道的位置,  $\Gamma$  为轨道的半高全宽. Jamneala 等人在利用 STM 对 Au (111) 表面 Ni 原子进行研究时, 曾观察到了 Ni 原子进入混价区的现象<sup>[30]</sup>, 他们的实验发现在 Au (111) 表面 Ni 原子的 d 轨道共振的  $\varepsilon_0$  和  $\Gamma$  分别为  $-36 \pm 3 \text{ meV}$  和  $37 \pm 17 \text{ meV}$ , 因此判断 Ni 原子在 Au (111) 表面上已基本进入了混价区. 虽然 d 轨道共振距离费米面很近, 但是并没有完全与近藤共振重叠, 因此近藤共振表现为在 d 轨道共振上叠加的肩型结构, 他们利用两个法诺线型叠加的方法将 Ni 原子的近藤共振与 d 轨道共振分离开来. 而在我们的实验中, Co 原子在 Rh (111) 上谱峰的半高全宽与金属的 d 轨道宽度基本一致 (约  $100 \text{ meV}$ <sup>[31]</sup>), 而远小于 s 和 p 轨道的宽度<sup>[32]</sup>, 因此我们认为这个峰结构可能包含有单个 Co 原子的最高占据的 d 轨道共振. 而从单个法诺拟合参数 (表 1) 可以看出, d 轨道位置  $\varepsilon_0$  和半高全宽  $\Gamma$  的比值  $\varepsilon_0/\Gamma$  约为 -0.25, 在 -0.5—0 之间, 这个数值明显比 Au (111) 表面的 Ni 原子的  $\varepsilon_0/\Gamma$  值更接近于 0, 因此我们认为在 Rh (111) 表面上的单个 Co 原子进入到了混价区<sup>[29,33]</sup>, 其费米面附近的谱峰是 d 轨道共振与近藤共振共同作用的结果. 由于近藤温度很容易受 d 轨道位置的影响,

d 轨道越靠近费米面则近藤温度升高越大, 因此在混价区磁性原子的近藤温度应该很高<sup>[28,29,34]</sup>. 但是由于 Rh (111) 上单个 Co 原子的 d 轨道共振距离费米面太近, 以至于处于费米面附近的近藤共振重叠, 因此在实验上我们只观察到单峰结构, 并没有出现文献中 Au (111) 表面的 Ni 原子上谱的肩型结构<sup>[30]</sup>. 由于近藤共振是费米面附近传导电子在磁性原子上翻转散射所引起的, 所以表面吸附的磁性原子的近藤共振宽度受针尖状态影响较小<sup>[6]</sup>; 但是 d 轨道共振隧穿是磁性原子 d 轨道与针尖的电子态密度卷积形成, 所以 d 轨道共振峰比较容易受针尖状态, 如几何结构与局域态密度等影响, 因此表 1 中法诺拟合获得的 12 个峰的峰宽和形状改变较大应该主要来自于针尖状态对 d 轨道共振探测的影响.

在以往的研究中, 科研工作者除了关注单个磁性原子在表面的磁性行为之外, 还特别关注在表面吸附的磁性原子相互靠近之后的相互作用对于原子本身磁性的影响, 这对磁存储材料的研究有着重要的指导意义. Chen 等人在研究中就发现<sup>[15]</sup>, Co 原子在 Au (111) 表面形成紧密排的二聚体之后, 其近藤共振会完全消失, 他们定性的解释为: 当两个 Co 原子靠近之后, 由于他们 3d 轨道的直接交叠产生的相互作用, 使得铁磁耦合的 Co 二聚体的 d 轨道位置  $\varepsilon_d$  远离费米面<sup>[35,36]</sup>, 而传导电子与磁性原子之间的 “s-d”

交换耦合常数  $J \propto 1/[(\epsilon_d - E_F)(\epsilon_d + U - E_F)]$ , 所以导致  $J$  减小; 而磁性原子的近藤温度由公式  $T_K \propto |J|^{1/3} \exp(1/J)$  决定, 所以  $J$  的减小使 Co 二聚体的近藤温度降低至低于实验温度而无法测量到. 而 Wahl 等人在 Cu (100) 表面的研究表明<sup>[17]</sup>, Co 二聚体的近藤温度和磁性原子之间的交换耦合常数  $J_{\text{Co-Co}}$  有关, 在形成紧密排的二聚体之后, 由于处于强的铁磁耦合区域 ( $|J_{\text{Co-Co}}| \gg T_K^0$ ), 从而形成新的近藤温度  $T_K^{\text{dimer}} \approx (T_K^0)^2 / |J_{\text{Co-Co}}|$ <sup>[37]</sup>, 其中  $T_K^0$  为单个磁性原子的近藤温度, 由此使得紧密排 Co 二聚体的近藤温度变得低于实验温度而无法测量到. 上述研究给出了处于近藤区的磁性原子形成紧密排 Co 二聚体时的近藤效应变化情况及其解释, 那么对于处于混价区的磁性原子在形成紧密排的 Co 二聚体时其电子输运性质是如何变化的呢?

我们在实验中发现, 和 Co 原子在 Au (111) 和 Cu (100) 表面形成紧密排 Co 二聚体一样, Co 原子在 Rh (111) 表面形成紧密排 Co 二聚体之后近藤共振也消失了. 图 3 是我们利用两个不同的针尖获得的单个 Co 原子和二聚体上的  $dI/dV$  谱, 可以看到, 形成二聚体之后, 其电子态结构变化明显, 在费米面附近已经观察不到如单个 Co 原子上的峰结构. 可见由于 Co 原子之间的磁交换相互作用和轨道杂化的影响, 二聚体的 d 轨道共振峰远离费米面, 使得传导电子与磁性原子之间的“s-d”交换耦合常数  $J$  减小, 从而导致二聚体的近藤温度降低至低于实验温度而无法测量到. 可见, 利用 Chen 等人的观点可以很好地定性解释我们的实验结果<sup>[15]</sup>.

另外, 我们还关注了 Co 原子在 Rh (111) 上形成 Co 三聚体之后电子态的变化. 如图 4 所示, 将图 4(a) 中的三个 Co-a 推到一起就构成了 (b) 图中的三角形密排三聚体结构. 我们发现, 在扣除衬底 Rh 上的  $dI/dV$  谱影响之后, 三角形密排三聚体的  $dI/dV$  谱在约  $-0.3$  V 和  $0.15$  V 处出现了两个峰, 如图 4(c) 中下方竖直的虚线所指. 我们认为他们分别是三角形密排三聚体的最高占据和最低未占据的 d 轨道, 可见由于 Co 原子之间的相互作用又使得三角形密排三聚体的 d 轨道重新移动至费米面附近, 因此可能使得近藤温度增大<sup>[28]</sup>. 但是对于铁磁耦合的三角形密排三聚体来说, 其近藤温度与三角形密排三聚体中原子之间的交换相互作用  $J_{\text{Co-Co}}$  的平方成反比<sup>[38]</sup>, 即  $T_K^{\text{Trimer}} \sim (T_K^0)^3 / J_{\text{Co-Co}}^2$ , 其中  $T_K^0$  为单个磁性原子的近藤温度. 因此, 由于三角形密排三聚体中 Co 原子之间交

换关联, 使得近藤温度变小而无法测量到. 因此, 我们认为 Ru (111) 表面的紧密排二聚体和三角形密排三聚体中未观测到费米面附近的峰形结构可能是由于原子间磁交换相互作用和原子间轨道杂化引起的体系态密度改变共同导致的.

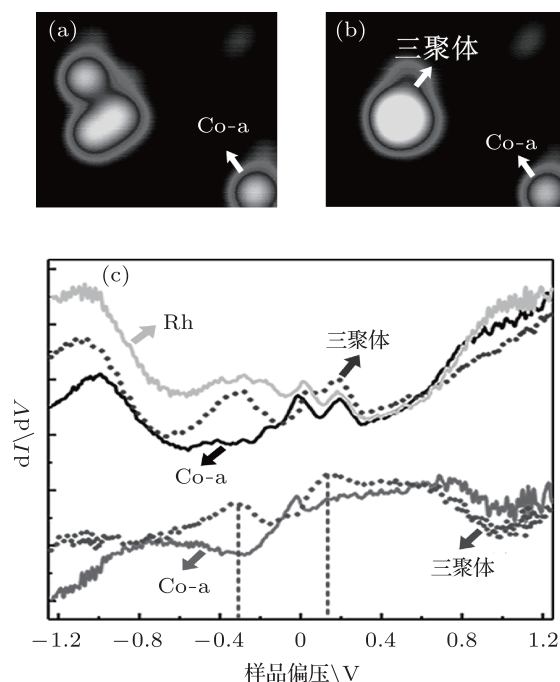


图 4 三角形密排 Co 三聚体的操纵获得以及与 Co-a 原子的  $dI/dV$  谱对比 (a), (b) 利用 STM 横向操纵技术构造出三角形密排三聚体; (c) 衬底 Rh, Co-a 以及三角形密排三聚体上的  $dI/dV$  谱, 图中下方两条曲线为 Co-a 原子以及三角形密排三聚体上的  $dI/dV$  谱减去衬底 Rh 上的  $dI/dV$  谱所得

### 3.3 单个 Co 原子在 Pd (111) 表面的吸附

与在 Rh (111) 表面的单个 Co 原子不同, 单个 Co 原子吸附在 Pd (111) 表面上的亮度大小都很均匀, 如图 5 所示, 没有发现其他亮度的单个 Co 原子, 也很少有自然吸附形成的二聚体. 另外, 在图 5 中的椭圆虚线框内, 发现一些单个 Co 原子扩散形成的痕迹, 可见单个 Co 原子在 Pd (111) 表面的吸附并不是很稳定, 在针尖的扫描影响下就可以发生扩散. 根据理论计算分析<sup>[21]</sup>, 在 Pd (111) 表面上 Co 原子最稳定的吸附位是 hcp 空位, 其次是 fcc 空位, 在 hcp 空位和 fcc 空位之间的扩散势垒高度约为 128 meV, 远小于单个 Co 原子在 Rh (111) 上的扩散势垒高度 (约 219 meV), 因此在 Pd (111) 表面的单个 Co 原子比在 Rh (111) 表面更容易受针尖影响发生扩散.

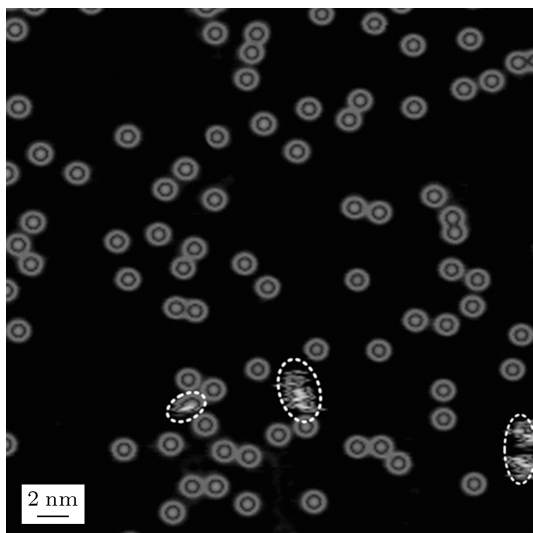


图5 单个Co原子在Pd(111)表面的吸附. 图中椭圆虚线框中标记Co原子在表面的扩散

### 3.4 Co原子及其团簇在Pd(111)表面的电子态

利用STM操纵,我们可以人为地在同一个Pd(111)平台上同时构造出紧密排二聚体和三角形密排三聚体,过程如图6所示.在扫描的过程中,我们发现,在针尖的影响下,不只是单个Co原子会跳变,二聚体内的Co原子也会随针尖突然移动,如图6(b)中椭圆形虚线框内所示.

用同一个针尖在图6(d)中的衬底Pd、单个Co原子、紧密排二聚体以及三角形密排三聚体上,分别获得了他们在费米面附近的 $dI/dV$ 谱,如图7(a)所示.我们发现,在费米面附近所有Co原子及其

团簇的 $dI/dV$ 谱基本上和衬底Pd的谱特征一样,并无显著的电子态结构.为了验证这一特点,我们还获得了另外两个针尖状态下的Co原子、紧密排二聚体和三角形密排三聚体上的谱,如图7(b)和(c)所示,可见他们仍然和衬底Pd上的谱特征一样,没有观测到显著的电子态结构.一个可能的原因是Pd(111)表面的单个Co原子的近藤温度低于我们的实验温度(5 K),因此在实验中无法探测到相应的近藤共振.而形成团簇之后只能使近藤温度更低<sup>[28,38]</sup>,因此在Pd(111)表面上的Co团簇上更加无法探测到近藤共振.

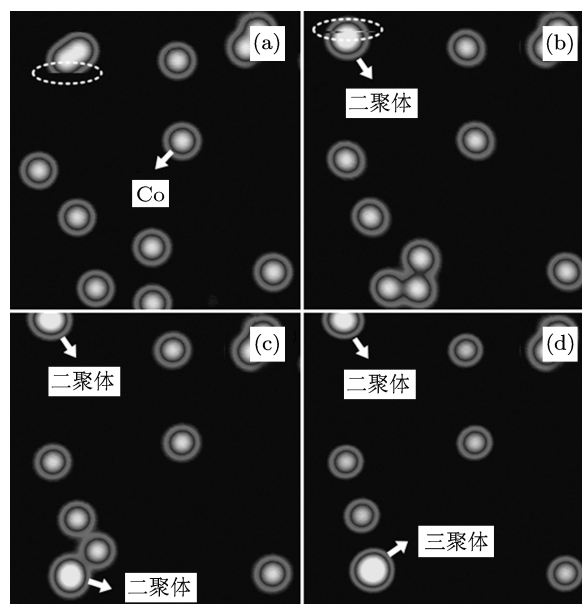


图6 利用STM横向操纵技术在同一个Pd(111)台面上同时构造出紧密排二聚体和三角形密排三聚体的过程. 图中椭圆虚线框中标记为Co原子和二聚体移动引起的扫描图的跳变

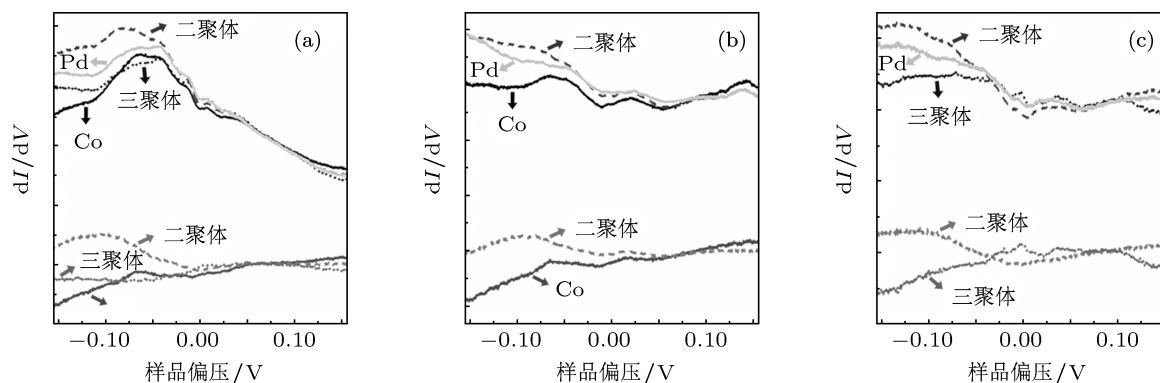


图7 三种不同针尖状态下获得的衬底Pd、单个Co原子、紧密排二聚体以及三角形密排三聚体的 $dI/dV$ 谱. 图中下方曲线为相应原子和团簇上的 $dI/dV$ 谱减去衬底Rh上的 $dI/dV$ 谱所得

## 4 结论

综上,通过系统研究单个 Co 原子及其团簇在 Rh (111) 和 Pd (111) 表面的吸附和电子学性质,我们发现单个 Co 原子在 Rh (111) 上有两种不同的稳定吸附位,分别对应于 hcp 和 fcc 空位,它们的高度明显不同,在针尖的操纵下这两个吸附位置的单个 Co 原子可以相互转化.这两种吸附位的单个 Co 原子在费米面附近都有很显著的峰结构,经分析我们认为 Rh (111) 表面单个 Co 原子处于混价区,这一峰形结构是 d 轨道共振和近藤共振共同作用的结果.对于 Rh (111) 表面上的 Co 原子紧密排二聚体和三角形密排三聚体,其费米面附近没有观测到

显著的峰,这可能是由原子间磁交换相互作用和原子间轨道杂化引起的体系态密度改变共同导致的.在 Pd (111) 表面上,单个 Co 原子大小和高度均匀,并且在针尖的影响下可以在表面扩散移动.但在单个 Co 原子、紧密排二聚体和三角形密排三聚体 STS 谱的费米面附近均未观测到显著的结构.从本文工作可以看出,磁性原子在 4d 近铁磁金属表面的磁性及自旋态与贵金属(如 Au, Ag 等)表面有显著不同.本工作中给出了 Co 原子在这两种表面的扫描隧道谱及分析,我们期待对于这一体系有更多的研究工作如 X 射线磁圆二色 (XMCD)、第一性原理计算等的研究与分析,进而深入揭示 4d 金属表面磁性原子的磁性及其自旋输运性质.

- [1] Jiang Y H, Liu L W, Yang K, Xiao W D, Gao H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 096401
- [2] Zhao M H, Sun J J, Wang D, Zou Z Q, Liang Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 636 (in Chinese) [赵明海, 孙静静, 王丹, 邹志强, 梁齐 2010 物理学报 **59** 636]
- [3] Zhang H G, Mao J H, Liu Q, Jiang N, Zhou H T, Guo H M, Shi D X, Gao H J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 018105
- [4] Xu M J, Mayandi J, Wang X S, Jia J F, Xue Q K, Dou X M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 106102
- [5] Dou W D, Zhang H J, Bao S N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 026803
- [6] Madhavan V, Chen W, Jamneala T, Crommie M F, Wingreen N S 1998 *Science* **280** 567
- [7] Manoharan H C, Lutz C P, Eigler D M 2000 *Nature* **403** 512
- [8] Knorr N, Schneider M A, Diekhoner L, Wahl P, Kern K 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 096804
- [9] Nagaoka K, Jamneala T, Grobis M, Crommie M F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 077205
- [10] Schneider M A, Vitali L, Knorr N, Kern K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 121406
- [11] Wahl P, Diekhoner L, Schneider M A, Vitali L, Wittich G, Kern K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 176603
- [12] Otte A F, Ternes M, von Bergmann K, Loth S, Brune H, Lutz C P, Hirjibehedin C F, Heinrich A J 2008 *Nature Physics* **4** 847
- [13] Hirjibehedin C F, Lin C Y, Otte A F, Ternes M, Lutz C P, Jones B A, Heinrich A J 2007 *Science* **317** 1199
- [14] Balashov T, Schuh T, Takács A F, Ernst A, Ostanin S, Henk J, Mertig I, Bruno P, Miyamachi T, Suga S, Wulfhekel W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 257203
- [15] Chen W, Jamneala T, Madhavan V, Crommie M F 1999 *Phys. Rev. B* **60** R8529
- [16] Jamneala T, Madhavan V, Crommie M F 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 256804
- [17] Wahl P, Simon P, Diekhöner L, Stepanyuk V S, Bruno P, Schneider M A, Kern K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 056601
- [18] Neel N, Kroger J, Berndt R, Wehling T O, Lichtenstein A I, Katsnelson M I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 266803
- [19] Gambardella P, Rusponi S, Veronese M, Dhési S S, Grazioli C, Dallmeyer A, Cabria I, Zeller R, Dederichs P H, Kern K, Carbone C, Brune H 2003 *Science* **300** 1130
- [20] Etz C, Zabloudil J, Weinberger P, Vedmedenko E Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184425
- [21] Blonski P, Lehnert A, Dennler S, Rusponi S, Etzkorn M, Moulas G, Bencok P, Gambardella P, Brune H, Hafner J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 104426
- [22] Feng W, Feng X Y, Zhao A D, Li B, Wang B, Hou J G, Yang J L *unpublished results*
- [23] Liu K, Wang B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046801 (in Chinese) [刘锴, 王兵 2011 物理学报 **60** 046801]
- [24] Qiu Y F, Du W H, Wang B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036801 (in Chinese) [邱云飞, 杜文汉, 王兵 2011 物理学报 **60** 036801]
- [25] Fano U 1961 *Phys. Rev.* **124** 1866
- [26] Madhavan V, Chen W, Jamneala T, Crommie M F, Wingreen N S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 165412
- [27] Bork J, Zhang Y-h, Diekhöner L, Borda L, Simon P, Kroha J, PeterWahl, Kern K 2011 *Nat. Phys.* **7** 901
- [28] Weissmann M, Saul A, Llois A M, Guevara J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8405
- [29] Lang N D 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 45
- [30] Hewson A C 1993 *The Kondo problem to heavy fermions* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [31] Goldhaber-Gordon D, Göres J, Kastner M A, Shtrikman H, Mahalu D, Meirav U 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5225
- [32] Bułka B R, Stefan'ski P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5128
- [33] Costi T A, Hewson A C, Zlatic V 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 2519
- [34] Jamneala T, Madhavan V, Chen W, Crommie M F 2000 *Phys. Rev. B* **61** 9990
- [35] Alexander S, Anderson P W 1964 *Phys. Rev.* **133** 1594
- [36] Oswald A, Zeller R, Braspenning P J, Dederichs P H 1985 *J. Phys. F* **15** 193
- [37] Jayaprakash C, Krishna-murthy H R, Wilkins J W 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 737
- [38] Savkin V V, Rubtsov A N, Katsnelson M I, Lichtenstein A I 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 026402

# STM study of single cobalt atoms and clusters adsorbed on Rh (111) and Pd (111)\*

Feng Wei Zhao Ai-Di<sup>†</sup>

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

(Received 2 February 2012; revised manuscript received 21 February 2012)

## Abstract

We investigate the adsorption and electronic properties of single cobalt atoms and clusters adsorbed on Rh (111) and Pd (111) with scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectrum (STM/STS). It is found that there are two apparent heights for individual cobalt atoms on Rh (111), corresponding to Co atoms adsorbed hcp and fcc hollow sites. The Co atoms on both sites exhibit a notable peak near the Fermi energy, and the two peaks have a slight difference in peak shape. By fitting the  $dI/dV$  spectrum to the Fano lineshape, we find that the peak cannot be simply ascribed to the Kondo model. The peak position and full width at half maximum of the peak suggest that the magnetic impurity is in the mixed-valence regime rather than in the Kondo regime. And the peak can be interpreted as a combination of the Kondo resonance and bare d resonance. For Co dimers and trimers on Rh (111), there is no observable feature in their  $dI/dV$  spectra near the Fermi level. This is speculated to be due to the magnetic exchange interaction and orbital hybridization between Co atoms. For Co single atoms adsorbed on Pd (111) surface, only one apparent height is found, suggesting that it is due to a different interaction from Co on Rh (111) surface. We do not find notable feature near the Fermi level in the  $dI/dV$  spectra of all Co monomers, dimers and trimers.

**Keywords:** Co atom, Rh (111), Pd (111), STM

**PACS:** 36.20.Kd, 81.16.Ta, 68.37.Ef

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20703041, 11074236).

<sup>†</sup> E-mail: adzhao@ustc.edu.cn