

利用 X 射线磁性圆二色吸收谱计算 3d 过渡族磁性原子的轨道和自旋磁矩^{*}

李红红 王 † 郭玉献 王 峰

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230029)

(2005 年 8 月 3 日收到 2005 年 11 月 14 日收到修改稿)

在 4 个方面研究了实验数据的预处理和应用加和定则中的问题. 1) 外磁场对样品电流法测量的吸收谱强度的影响. 发现外磁场 $H < 200 \times 10^{-4} \text{T}$ 时, 信号强度正比于 $H^{-\beta}$; 当 $H > 200 \times 10^{-4} \text{T}$ 时, 尽管外磁场继续增加, 但信号强度基本保持不变. 2) 不同方向的电磁铁剩磁会导致吸收谱的分离. 这种分离与入射光的偏振态和样品的磁性无关, 可以通过乘以一个常数很好地消除这种分离. 3) 通过 XPSPEAK 4.1 对实验数据拟合, 写出了吸收谱的解析函数. 利用解析函数的积分值, 建立一种相对“客观”的标准, 判断在一定的实验条件下, 不同的数值积分方法的准确性. 4) 以误差函数作为吸收谱的背景函数, 建立了一套完整的 X 射线磁性圆二色的数据处理方法. 最后用 Bode 积分法计算出 20nm 厚 Co 膜的轨道和自旋磁矩分别为 $0.141\mu_B$ 和 $1.314\mu_B$.

关键词: X 射线磁性圆二色, 加和定则, 台阶函数, 吸收谱拟合

PACC: 7870D, 3260, 7570

1. 引 言

磁光效应一直是磁学研究领域中的实验技术, 如可见光范围的科尔效应在磁学研究中已有广泛的应用. 而基于 X 射线近边吸收(XANES)的磁光效应——X 射线磁性圆二色(XMCD), 因其具有 X 射线吸收谱的优点, 如元素可分辨、化学键灵敏和表面灵敏等, 而成为磁学研究的新手段^[1-4]. XMCD 吸收谱是上世纪 90 年代发展起来的研究铁磁性原子磁矩的技术. 它利用了同步辐射的偏振性研究铁磁性材料, 特别是铁磁性纳米薄膜、多层膜和合金膜等. 当外加磁场平行于入射 X 射线时, 铁磁性物质对左旋和右旋偏振光的吸收不同, 这种吸收谱的非对称反映了原子平均磁矩的方向和大小. 根据光吸收的黄金规则可知, 电子从初态跃迁到终态吸收系数与它们之间的跃迁矩阵元的平方成正比, 与终态的态密度成正比. 在一级近似下(即忽略芯能级空穴势能效应), 单电子吸收截面可以分解为与能量有关的原子跃迁矩阵元和态密度的乘积. 因此, 近边吸收谱能够直接提供固体中电子未占据态的能带结构信息, 以及

电子轨道杂化、电荷转移、电子轨道和自旋相互作用等电子结构信息. 1992 年 B. T Thole 等提出磁性圆二色吸收谱的轨道加和定则. 随后 P. Carra 等给出自旋加和定则. 自旋和轨道加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, 使得实验测得的 X 射线吸收谱的积分强度和 XMCD 谱的积分强度与介质磁学性质联系起来. 通过测定材料中特定原子的 X 射线磁性圆二色吸收谱, 结合加和定则就可以分别获得该元素的自旋磁矩和轨道磁矩. 本文就如何利用加和定则计算轨道和自旋磁矩做了详细的研究, 并对不同数据处理方法进行比较.

2. 实 验

样品是用直流磁控溅射方法制备的 $\text{Si}(100)/\text{Au}(3\text{nm})/\text{Co}(20\text{nm})/\text{Au}(1\text{nm})$, 最上面的 1nm 厚的金是保护层, 防止钴氧化. 振动取样磁强计(VSM)测得的磁滞回线表明, 当外磁场强度为 $400 \times 10^{-4} \text{T}$ 时, 样品即可达到磁饱和, 剩磁可保持饱和和磁化强度的 90% 左右. XMCD 实验是在国家同步辐射实验室的软 X 射线磁性圆二色实验站进行的. 实验时主室的

^{*} 国家大科学工程项目(批准号 J2B07, J2C07)和国家自然科学基金(批准号 J0274073)资助的课题.

[†] E-mail: jiewang@ustc.edu.cn

真空度为 5.2×10^{-5} mPa, 外磁场沿样品表面, X 射线的入射角为 40° ; 吸收谱的扫描范围为 750—810 eV, 步长 0.2 eV; 入缝/出缝宽度是 0.18 mm/0.07 mm, 此时达到的能量分辨本领不低于 1000. 实验中采用固定圆偏振光的偏振方向, 切换样品磁化方向的模式, 即每一个波长点切换外磁场方向 2 次, 记录下样品在

不同外磁场状态下的吸收谱. 这样可以基本消除测量过程中轨道面的突变性因素. 吸收谱的测量采用“样品电流法”. 为避免外磁场的干扰, 测量时关闭外磁场仅利用样品的剩磁. 图 1(a) 是 Co 膜其中一个磁化方向的吸收谱及其积分面积曲线 (b) 是 XMCD 谱及其相应的积分曲线.

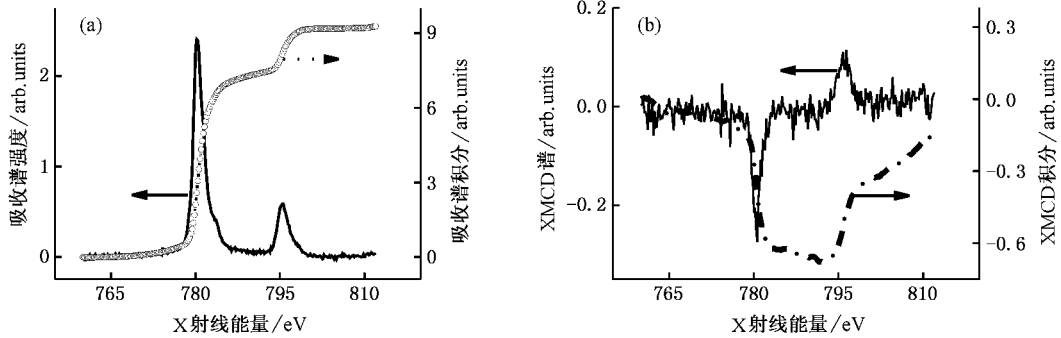


图 1 Co 膜吸收谱及其积分曲线 (a) 和 XMCD 谱 (b) 与其积分曲线

根据加和定则, 对于本实验中得到的钴原子的 XMCD 吸收谱有

$$m_{\text{orb}} = - \frac{4 \int_{760}^{810} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{760}^{810} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d}),$$

$$m_{\text{spin}} = \frac{6 \int_{760}^{792} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{760}^{810} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{760}^{810} (\mu_+ + \mu_-) dE} \times (10 - n_{3d}) \times \left(1 + \frac{7 T_Z}{2 S_Z}\right),$$

式中, μ_{\pm} 是不同磁化方向消除入射光强后的吸收谱, T_Z 是磁偶极算符的期望值, 在 Hartree 原子单位中 $S_z \approx 1/2 m_{\text{spin}}$, n_{3d} 是 3d 电子占据数. 根据理论计算, 对于 hcp 钴 $\frac{T_Z}{S_Z} \approx -0.26\%$ ^[5], 因此在计算自旋磁矩时该项可忽略. 从加和定则可以看到, 磁矩的计算依赖于吸收谱及其积分面积. 以下将讨论测量中影响吸收谱的因素, 以及在数据处理过程中如何扣除这些因素和如何选取合理的数值积分方式来计算磁矩.

3. 数据分析

3.1. 背景的扣除

根据加和定则, 将不同磁化方向的吸收谱相减,

可以直接得到 $m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}}$. 而轨道和自旋磁矩绝对值的确定则需要合理地扣除背景后计算^[6]. XMCD 属于近边吸收, 在此范围内吸收谱具有“类台阶”性质, 这和芯能级到连续或准连续态的跃迁有关. 因此, 选用台阶函数扣除背景, 其中误差函数是使用较多的台阶函数类型之一^[7]. 对于 L 吸收边, 分裂为 L_2, L_3 两个吸收峰, 因此消背景用了双台阶函数

$$\text{step}(\lambda) = H_0 + m H_L \times \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf} \left(\frac{\lambda - \lambda_{L_3}}{\Gamma_C(L_3) \cdot \sqrt{\ln 2}} \right) \right] + (1 - m) H_L \times \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf} \left(\frac{\lambda - \lambda_{L_2}}{\Gamma_C(L_2) \cdot \sqrt{\ln 2}} \right) \right] \quad (1)$$

式中 m 是 L_3 边对应的台阶高度占整个台阶高度的比例, H_L 是台阶总高度, λ_{L_i} ($i = 2, 3$) 是峰值位置, Γ_C 是台阶半高宽.

m 反映了 L_3 与 L_2 的吸收强度之比. 对于 L 吸收边, 自旋-轨道耦合使得基态 2p 能级分裂为 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$. 吸收峰的强度之比 L_3/L_2 与 $2p_{2/3}$ 和 $2p_{1/2}$ 的轨道数有关^[7]. 处于磁场中的原子, 简并消除使得 $2p_{3/2}$ 对应 4 个轨道, $2p_{1/2}$ 对应 2 个, 其比值为 2:1, 分台阶的高度之比应为 2:1, 即 $m = 2/3$.

从吸收谱可以看到, 在吸收边前和边后仍存在一定的背景. 这可能是由于样品的覆盖层、表面吸附的 C, O 等原子的吸收等, 均作为背景叠加在了整个

吸收谱上,但它们的吸收强度变化在 750—800eV 范围内很小,如 C 原子的变化在 10^{-4} 量级,因此,可以用边前的吸收强度作为台阶函数的起始高度.为准确计(1)式中的 H_0 取吸收边前 5eV 内的平均高度.一个奇怪的现象是经光强归一化后的吸收边前和边后并不是严格的水平线,而存在一个斜率.对边前和边后直线部分拟合后发现,Co 膜的斜率近似为 10^{-4} .对于 15mm 厚的 Fe 外延膜,也存在约 10^{-3} 的斜率.这种不依赖于样品和入射光偏振的特性,可能的原因是测量时的系统误差所致.不过这么小的变化应对磁矩的计算影响不大.为尽可能减小误差,尝试取 3—7eV 的平均值计算台阶的总高度.尽管取不同的范围求平均,会影响吸收谱积分面积,但计算表明这种影响小于 1.3%.

从(1)式可知,误差函数是关于峰值位置的奇函数,因此 Γ_C 的取值不会影响吸收谱的积分面积.以 Co 的 L_3 峰为例,选取 $\Gamma_C = 1.0\text{eV}$ (等于 L_3 的峰值半高宽 FWHM)和 2.0eV,积分面积均相同.从以上的分析来看,台阶函数参数的选取对积分面积的影响较小,它不是磁矩计算中误差的主要来源.

3.2. 外磁场的影响

实验中发现,磁化样品与测量样品电流同步进行,即使几十高斯的外磁场对样品发射的电子都存在很大的影响.图 2 给出了样品电流强度随外磁场的变化.从图中可以看出,外磁场在 $200 \times 10^{-4}\text{T}$ 范围内,信号强度随着外磁场衰减很快.在 $200 \times 10^{-4}\text{T}$ 时的信号强度仅是 $15 \times 10^{-4}\text{T}$ (电磁铁铁芯的剩磁)时的 $1/10$,而大于 $200 \times 10^{-4}\text{T}$ 时,信号强度基本保持不变.

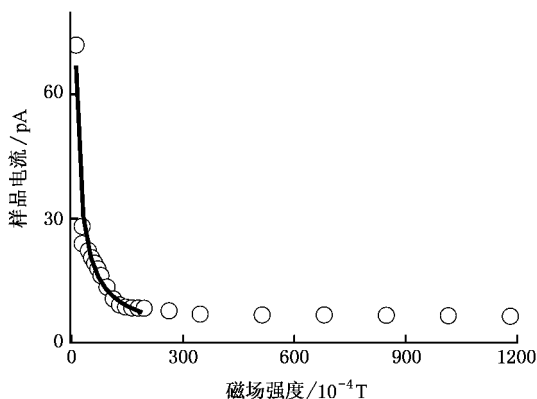


图 2 信号强度随外磁场的变化

Mulapudi 等研究了不同元素组成的固体受到电子轰击后逸出电子的分布,发现二次电子的能量分

布与元素基本无关,主要集中在 $10 \pm 5\text{eV}$ 范围^[8],其强度比初级电子大 1—2 个量级.因此在我们的实验中采用的样品电流法测量到的应主要是二次电子.在外磁场中,根据洛伦茨公式,电子运动的轨道半径 $r = m_e v / eH$,其中 v 是电子的速度, e 是电子的电量, H 为外磁场强度.我们以 10eV 来估算电子在磁场中的运动情况,相应的速率约为 $1.8 \times 10^6\text{m/s}$,取 $H = 100 \times 10^{-4}\text{T}$,得到 $r \approx 0.1\text{mm}$.考虑到样品和样品托的尺寸($>10\text{mm}$),10eV 的电子在受到由 $100 \times 10^{-4}\text{T}$ 提供的洛伦茨力时,将回转到样品表面而无法被探测到.而且磁场越大,偏转半径 r 越小,出射电子返回到样品的比例越高,这就是信号强度随磁场很快减小的原因.对于能量较高的初级电子,与二次电子相比,它们的偏转半径足以绕过样品,所以信号基本不随外磁场变化了.拟合外磁场小于 $200 \times 10^{-4}\text{T}$ 时的实验数据,得到的关系为 $I_{\text{signal}} = aH^{-\beta}$,其中 $a = 467.82$, $\beta = 0.79$.拟合曲线和实验数据基本符合(残差平方和 $x^2 = 5 \times 10^{-3}$).多种情况下的测量表明, β 依赖于样品以及样品与光之间的相对位置,但与入射光的偏振态无关.考虑到初级电子以及二次电子能量和空间分布的复杂性,可以认为信号强度的衰减是外磁场的作用.因此,实验过程中为达到好的信噪比必须关闭外磁场.

在磁性圆二色的实验中,即使将电磁铁的电流退至 0,仍然普遍存在 2 个磁化方向的吸收谱强度不等的分离现象.图 3(a)中是一个典型的磁性圆二色的吸收谱.对于磁性样品来说,吸收边前和边后不存在磁性圆二色,吸收谱是不应该分离的.显然这种分离不是由磁性圆二色引起的.为了排除磁性圆二色的影响,分别测量了 Co 膜对线偏振光以及圆偏振光正入射(外磁场与 X 射线的波矢垂直)时的吸收谱.在这两种情况下得到的吸收谱是不存在磁性圆二色效应的,不同磁化方向的吸收谱应该完全重合.但吸收谱仍存在分离.经过分析认为是由于电磁铁剩磁的影响.电磁铁剩磁的大小基本相同,但由于其方向相反,因此出射电子的回旋方向相反.当入射光没有打到样品的几何中心时,对于不同方向的电磁铁剩磁,离开样品的电子数目必然会出现差异,这就是产生分裂的原因.为证实我们的分析,在样品托上固定一 $7 \times 15\text{mm}$ 的铝箔,测量 531eV 的 X 射线入射到不同位置时 O 的吸收强度.图 4 是在电磁铁剩磁情况下,取不同的样品位置得到的分离值.结果表明 X 射线照射在样品几何中心的下面时,+H 状态下

的信号强度低于 $-H$ 状态下的强度,显然,对于样品不同的位置,电磁铁剩磁所导致的吸收谱分离是不同.因此数据处理过程中,必须消除这种“剩磁效应”.考虑到实验过程中,同步光轨道、样品和磁场三者的位置是不变的,则二次电子的分布不变, β 值也保持不变,因此信号强度 $I(+H) - I(-H) = \text{常数}$,即将一个磁化方向的吸收谱乘以一个常数就可消除“剩磁效应”.这种效应不应依赖于入射光的偏振度,即对于线偏光和圆偏振光所乘系数应相同.实验测量也证实了这一点,我们分别计算了对线偏振光和

圆偏振的吸收谱,得到的系数为线偏振光的 0.973 和圆偏光的 0.966,偏差在 0.7%.为排除样品本身的剩磁可能存在的影响,又测量了 ZnO:Mn 膜中 Mn 的 L 吸收边.样品的居里温度大约在 70K,因此在室温下没有铁磁性.取样品膜面和外磁场平行, X 射线的入射角为 54° .图 3(b)中的插图是 Mn 在不同电磁铁剩磁状态下的吸收谱,因此圆偏振光得到的吸收谱也存在分裂,但乘以系数 1.083 后,两个方向的吸收谱完全重合.进一步证实了电磁铁剩磁对吸收谱存在的影响.

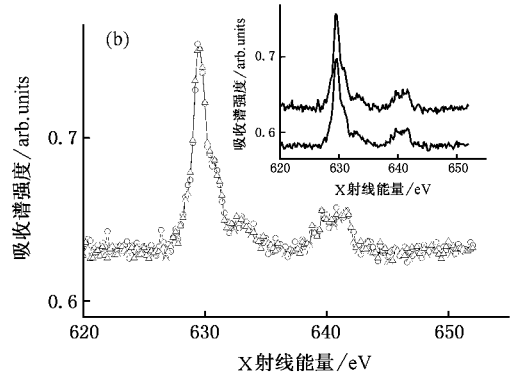
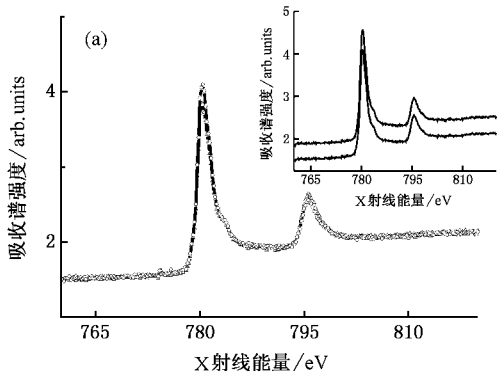


图 3 (a) Co 膜 L 边吸收谱 (b) $\text{ZnO}:\text{Mn}$ 中 Mn 的 L 边吸收谱

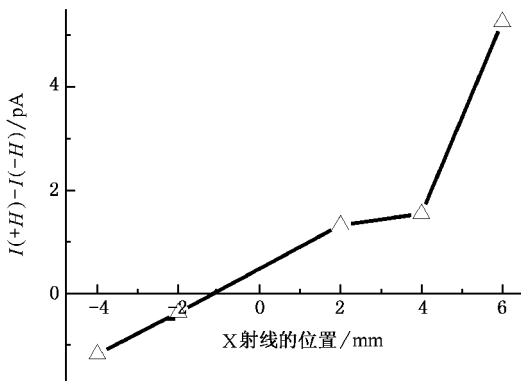


图 4 X 射线位置与吸收谱分离值的关系(在此位置 0 表示的是 X 射线入射的初始位置, 2mm 表示样品相对初始位置下降 2mm, 即 X 射线“上升”2mm. 曲线与横轴的交点应是样品的几何中心)

3.3. 数值积分

利用加和定则计算轨道和自旋磁矩,吸收谱的积分面积对计算结果有影响.由于过渡族元素的轨道磁矩很小,其计算值对积分面积非常敏感,因此计算精度要求比较高.而数值积分的不同计算方式得到的面积略有不同.在一定实验条件下(主要是吸收

谱的测量步长),如何选取更为合理的数值积分模式是计算的关键.为建立一个相对“客观”的标准,利用 XPSPEAK 4.1^[9]对原始数据进行了多峰拟合,以此给出吸收峰的解析函数形式作为“标准”吸收谱,并以其积分面积判断数值积分计算方法的合理性.

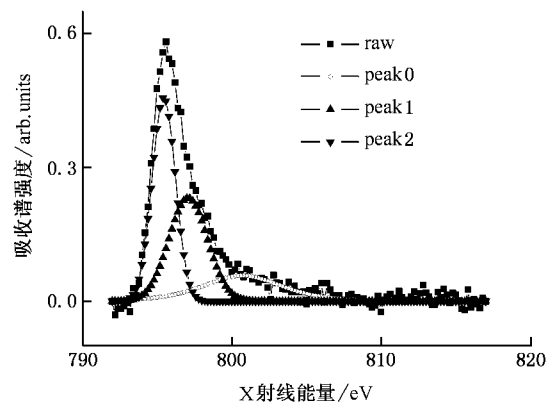


图 5 XPSPEAK4.1 对 Co 的 L_2 峰拟合.其中 Raw 是实验曲线, peak i ($i = 0, 1, 2$) 是 XPSPEAK4.1 拟合出的 3 个单峰

图 5 是 Co 吸收谱 L_2 峰的拟合结果.由于 L_2 和 L_3 没有明确的分界,根据我们用求和定则的计算表

明,选取两峰间的最低点作为 L_2 的起始波长是合理的^[10]. 本文以 792eV 作为 L_2 峰的起始波长. 用 XPSPEAK4.1 拟合时,首先需要扣本底. 由于常用的 Shirley 和 Tougaard 本底是隐函数形式,不能满足要求,因此选用线性函数作本底. 以 792 和 817eV 处的数据作为直线的两点,得到的直线为 $y = 0.0072x - 3.757$ (x 是光子能量, y 是信号强度). 单峰函数选如下形式的 Gaussian-Lorentzian sum 函数:

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w_L}{4(x - x_c)^2 + w_L^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi} w_G} e^{-\frac{4\ln 2}{w_G^2}(x - x_c)^2} \right] \quad (2)$$

其中, m_u 为 Lorentzian 函数所占成分, x_c 是峰值位置, w_L 是 Lorentzian 函数的半宽度, w_G 是 Gaussian 函数的

半宽度.

由于拟合仅是为了给出吸收峰的解析函数表达式,因此不考虑各个单峰物理意义,而只是根据拟合效果随时增加单峰的个数以达到较好的拟合精度. 图 5 中三个单峰相加得到的数据,与实验数据之间的 $\chi^2 = 2.5 \times 10^{-4}$,已经可以满足要求.

XPSPEAK 4.1 提供了各单峰拟合函数的参数,但我们发现,用各单峰的函数相加后的 χ^2 只能达到 10^{-3} ,并不是 XPSPEAK 4.1 拟合时给出的 10^{-4} ,可能的原因存在于数据的精度. 为了减小误差,我们又对 XPSPEAK 4.1 单峰的离散数值进行拟合. 对 peak 0 拟合发现,离散数值与拟合函数值之间的差值,最大不超过 10^{-6} . 表 1 列出了各单峰对应的拟合函数的参数.

表 1 解析函数各个拟合峰参数

参数	y_0	x_c	A	w_G	w_L	m_u
拟合峰 0	-1.44992×10^{-7}	800.6983	0.4537	6.1960	6.1959	0.5063
拟合峰 1	-1.3489×10^{-8}	797.0869	0.7451	0	0	0
拟合峰 2	1.5413×10^{-8}	800.6983	0.4537	6.1960	0	0

图 6 是各单峰的解析函数之和与实验数据的差值,在整个吸收谱范围内,二者的差值在 $\pm 4\%$ 以内,而 $\chi^2 = 1.5 \times 10^{-5}$.

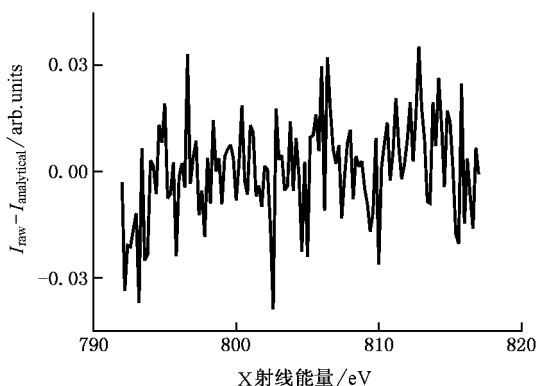


图 6 各单峰的解析函数之和与实验数据的差值谱

表 2 列出了各种数值积分方法计算出的积分值. 在 0.2eV 的数据采集步长条件下, Bode Rule 数值积分方式更适合磁性圆二色吸收谱的计算,它与用解析函数的积分值相差 -0.013% . 采用 Bode Rule 数值积分方法,利用加和定则计算出的轨道和自旋磁矩分别为 $0.141\mu_B$ 和 $1.314\mu_B$.

表 2 不同数值积分模式计算值

数值积分模式	实验数据	解析函数拟合
梯形模式	52.973219	
波德	52.964589	52.95751
3/8 辛普森模式	52.976224	
辛普森模式	52.966346	

4. 结 论

本文研究了 20nm 厚的 Co 膜的磁性圆二色. 通过测定 Co 原子的 X 射线磁性圆二色吸收谱,结合加和定则获得该元素原子的自旋磁矩和轨道磁矩. 过渡族金属轨道磁矩几乎为零,因此在数据采集和处理过程中应尽量减小误差. 我们建立了一套较完整的数据处理方法,首先讨论了外磁场对信号的影响并提出了解决办法,由于信号强度随外磁场衰减很快,实验时必须关闭外磁场利用样品的剩磁. 对于正反磁化方向吸收谱边前和边后的分裂,是样品的剩磁、电磁铁的剩磁和光与样品的几何中心不对称

所致,根据实验条件和样品的具体情况可以乘以一个常数.详细说明了在利用台阶函数扣除本底时各参数的影响,由于样品表面覆盖层,吸附原子对 X 射线有一定的吸收,作为背景叠加在 Co 膜 L 边的吸收谱上,因此台阶函数有一个起始高度.磁矩的计算

是和吸收谱的积分面积联系起来的,我们利用 XPSPEAK4.1 对实验谱线进行拟合,可以写出吸收谱的解析函数,解析函数能够精确求积分,由此建立一个判断在一定实验条件下,哪种数值积分的方法更为适合的标准,从而提高了计算的可靠性.

- [1] Arrio M, A, Sainctavit Ph, Cartier dit Moulin Ch, et al 1995 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **197** 453
- [2] Vogel J, Fontaine A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3663
- [3] Li R P, Wang J, Li H H, et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3851 (in Chinese) [李锐鹏、王 李红红等 2005 物理学报 **54** 3851]
- [4] Fujisawa H, Shiraki S, Furukawa M et al 2005 *J. Electron Spectro. Rel. Phenom.* **144-147** (Sp. Iss.) 519
- [5] Chen C T, Idzerda Y U, Lin H J et al 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75**

152

- [6] Hunter Dunn J, Arvanitis D, Martensson N 1995 *J. Phys: Condens. Matter* **7** 1111
- [7] Chen J G. 1997 *Surf. Sci. Rep.* **30** 1
- [8] Mulapudi S P 2004 *PhD Dissertation*, (University of Tennessee)
- [9] <http://sun.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/Xpspeak41.zip>
- [10] Li H H, Wang J, Li R P et al 2005 *Chinese Science Bulletin* **50** 1

Calculation of spin and orbital moments of 3d transition metals using X-ray magnetic circular dichroism in absorption^{*}

Li Hong-Hong Wang Jie[†] Guo Yu-Xian Wang Feng

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

(Received 3 August 2005; revised manuscript received 14 November 2005)

Abstract

X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) in absorption has been extensively used to determine spin and orbital moments by applying the sum rules to the absorption spectra of specified atoms. Due to quench of orbital moments in 3d transition metals, it is necessary to reduce errors in experiments and data analysis. In this article we focus on the data analysis in 4 aspects. 1) The influence of applied magnetic field H on signal intensity. Experiments reveal that, for $H < 200\text{Gs}$ the signal intensity measured in a way of drain current is proportional to $H^{-\alpha}$; for $H > 200\text{Gs}$, it changes little with the increase of H . 2) There is a separation between absorption spectra resulting from the iron-core remanence being in the parallel or antiparallel directions. This separation is independent of incident X-ray polarization and can be eliminated by multiplying by a constant. 3) An analytic form of absorption spectrum was obtained by fitting experimental data using XPSPEAK 4.1. It can be used as a criterion to determine which numerical integration method is suitable under certain experimental conditions. And, 4) by choosing an error function as a background to be subtracted from the X-ray absorption spectra, a method of calculation of spin and orbital moments from XMCD absorption spectrum is also developed. Finally, the spin moment, of $1.314\mu_B$ and orbital moment of $0.141\mu_B$ of cobalt atom in a 20nm thick cobalt film are figured out based on Bode rule numerical integration.

Keywords: X-ray magnetic circular dichroism, sum rules, step functions, absorption spectrum fitting

PACC: 7870D, 3260, 7570

^{*} Project supported by the National Large-science Project (Grant Nos. P2B08 and P2C07), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274073).

[†] E-mail: jiewang@ustc.edu.cn