

二维磁结构的扫描隧道显微术研究*

孙霞^{1,2} 王兵^{2,†} 王丽娟³ 吴自勤^{1,2}

(1 中国科学技术大学天文与应用物理系 合肥 230026)

(2 中国科学技术大学结构研究重点实验室 合肥 230026)

(3 中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

摘要 文章介绍了近年来利用扫描隧道显微术(STM)对表面和薄膜磁结构的研究进展.二维或表面磁结构可以通过在非磁性单晶上外延磁性单原子层薄膜形成,也可以在清洁的磁性单晶表面形成.利用磁性的STM针尖可以观测到原子分辨的表面磁结构.这将增进人们从纳米尺度对磁性的理解,并推动磁电子学的发展.

关键词 自旋极化,表面磁结构,扫描隧道显微术

SCANNING TUNNELING MICROSCOPY STUDY OF TWO-DIMENSIONAL MAGNETIC STRUCTURES

SUN Xia^{1,2} WANG Bing^{2,†} WANG Li-Juan³ WU Zi-Qin^{1,2}

(1 Department of Astronomy and Applied Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2 Structure Research Lab, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(3 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract The progress in scanning tunneling microscopy(STM) studies of two-dimensional magnetic structures is discussed briefly. Two-dimensional magnetic structures can be formed in the clean surface of a magnetic single crystal, or in a magnetic monolayer epitaxially grown on a nonmagnetic single crystal. A magnetic STM tip is used as probe to detect the spin-polarization structure in the surface layer. An understanding of the properties of nanoscale magnetism will stimulate the development of spintronics.

Key words spin-polarization, surface magnetic structures, scanning tunneling microscopy

20世纪80年代初期,由于扫描隧道显微术(STM)的技术突破,人们可以在原子级分辨率条件下观察材料表面的微观结构.扫描隧道显微镜的发明者Binnig,Rohrer和透射电子显微镜的发明者Ruska三位科学家也因为他们的重要贡献获得了1986年的诺贝尔物理学奖.近十年来,利用铁磁性STM针尖探测表面和薄膜的磁结构也达到了原子级分辨率,这是一项重大的进展.它将推动磁电子学的发展,并有助于多层膜磁性器件的开发.

1 晶体的磁结构

固体物理学^[1,2]告诉我们,铁磁性材料在居里温度下相邻原子的自旋互相平行,显示出很强的自发磁矩,自旋平行的根源来自量子力学的交换作用(交换积分小于0).典型的铁磁性金属有Fe,Co,Ni,Gd,Dy等.

自旋有序的状态还有亚铁磁性和反铁磁性(相邻原子的交换积分大于0).两种状态下相邻原子的自旋均反平行,但前者两种自旋不完全抵消,仍显示出相当强的自发磁矩,而后者则两种自旋互相完全抵消,宏观的磁矩为零.

典型的反铁磁性材料有MnO,Cr,Mn等.MnO具有NaCl结构,即Mn²⁺和O²⁻分别构成面心立方结构,并相互位移 $a/2$ (a 为晶格常数).相邻的Mn²⁺(111)面的自旋反平行完全抵消.

典型的亚铁磁材料是Fe₃O₄(FeOFe₂O₃),MnFe₂O₄(MnOFe₂O₃)等,它们具有反尖晶石的结构.正常的尖晶石(MgAl₂O₄)结构中每个晶胞有32个O²⁻,16个Al³⁺,8个Mg²⁺,32个O离子组成面心立

* 国家自然科学基金(资助号:19904012)资助项目
2001-12-10收到初稿,2002-03-13修回

† 通讯联系人.E-mail:bwang@ustc.edu.cn

方结构(可分为8个小立方体).O离子之间有八面体间隙位(B位,共32个)和四面体间隙位(A位,共64个).Al³⁺占据B位中的16个,Mg²⁺占据A位中的8个^[3].由于Fe₃O₄晶胞中16个Fe³⁺分别占据8个B位和8个A位,而8个Fe²⁺则占据B位,和尖晶石中二价、三价金属离子的占位不同,所以它被称为反尖晶石结构.

图1是晶格常数为0.84nm的Fe₃O₄的晶胞,为显示得比较清楚,晶胞被分为8个小立方体,在两个小立方体中给出了O和Fe离子的位置.从图1可见,1个小立方体中有4个O²⁻离子组成四面体,8个小立方体共有32个O²⁻.图中左侧的O²⁻四面体中有自旋向上的Fe³⁺离子.晶胞棱的中点、体心位置也是四面体间隙位A(图中有一个标为A).图中右侧O²⁻四面体和Fe³⁺离子的四面体一起组成立方结构,其中标为B的Fe离子有三个最近邻O²⁻,B处在O²⁻的八面体间隙之中,O八面体的另三个O离子可以设想晶胞向上、向右、向前延伸后得到.八个小立方体中A,B结构交替.这样Fe₃O₄的(001)表面可以是A位Fe离子面,或B位Fe加O的面:C_a和C_b(C_a和C_b面上O,Fe离子位置不同).16个B位的磁矩和A位相反,但Fe³⁺和Fe²⁺各有8个,因此分处A,B的16个Fe³⁺的自磁互相抵消,剩下B位上8个Fe²⁺的自旋平行,形成相当强的亚铁磁性.铁氧体MnFe₂O₄等的亚铁磁性早已应用于磁性天线之中.ZnFe₂O₄中由于Zn²⁺的自旋为零,Fe³⁺的自旋互相反平行,显示为反铁磁性.

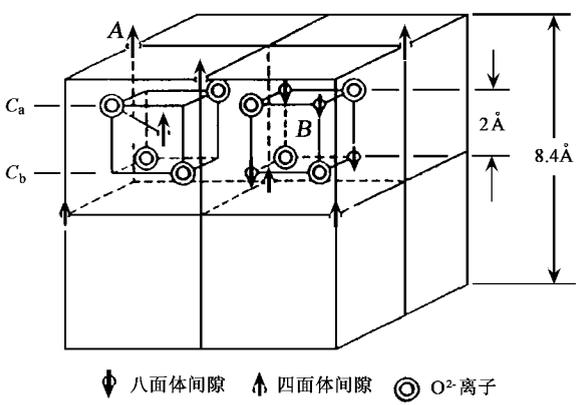


图1 晶格常数为0.84nm的Fe₃O₄的晶胞

2 超薄膜磁结构

2.1 二维磁结构

二维磁结构一般由磁性金属在非磁性材料单晶

上外延的单原子层形成(如Mn/W(110),Cr/Ag(111)等).一般非磁性单晶表面为密排面,如上两例中bcc W的(110)面和fcc Ag的(111)面.外延在单晶上的结构被称为赝形(pseudomorphic)层,其二维结构和衬底结构一致.

图2是三种W(110)上Mn单层的可能的磁结构^[4],图2(a)的铁磁性单层中采取和W一致的虚线矩形的晶胞,它可以约化为用实线平行四边形表示的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 元胞,这个元胞只含一个Mn原子,并且都有向左的自旋取向.图2(b)的反铁磁性结构的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 晶胞(实线平行四边形)采取和(a)相同的基矢方向,即两个方向的矢量都增大为2倍,并且在中间还有Mn原子(平行四边形内共4个原子),所示用符号c表示.图2(c)是另一种 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 反铁磁性结构(实线平行四边形,两个方向的基矢分别为2和1倍)内有两个原子,但中间无原子,所以用符号p表示.理论计算出(b)结构能量最低并取为0(c)和(c)结构的能量分别为100meV/Mn和70meV/Mn.

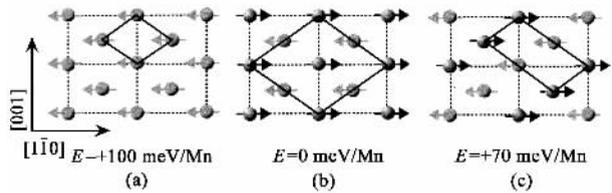


图2 三种W(110)上Mn单层的可能的磁结构
(a) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 铁磁结构;(b) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 反铁磁结构;
(c) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 反铁磁结构

图3是Cr/Ag(111)的两种二维反铁磁性结构^[5](a)中Cr原子自旋隔行反向,其最小平行四边形由白线平行四边形表示,但晶胞应为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$,即将行间的一个矢量扩大为2倍.(b)中小三角形顶点原子的自旋方向成120°,相应的晶胞比最小平行四

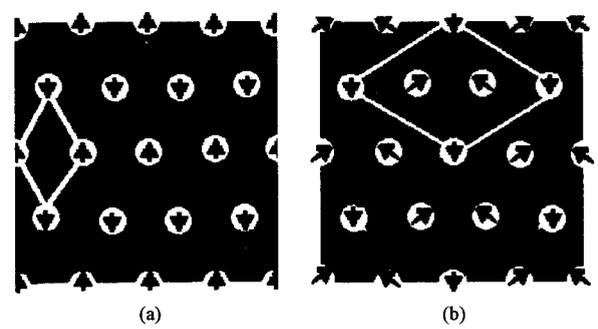


图3 Cr/Ag(111)的两种二维反铁磁性结构
(a)自旋隔行反向的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构;
(b)和自旋方向成120°的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 结构

边形大 3 倍,并由图中的白线平行四边形表示(边长为最小平行四边形边长的 $3^{1/2}$ 倍)。理论计算给出: 120° 的奈尔态 (b) 的能量最低,隔行自旋反号的状态能量高达 $39\text{meV}/\text{原子}$,铁磁状态(所有自旋同号)的能量比奈尔态高 $312\text{meV}/\text{原子}$ 。

2.2 反铁磁层和铁磁层间的交换偏置结构

固体物理学告诉我们,铁磁材料中存在许多磁畴,磁畴中原子自旋由于相互间的量子力学交换作用而互相平行,但各磁畴的自旋取向不同。在外加磁场增加的过程中,各磁畴的取向均趋向磁场方向,使材料的磁性增强直到达到饱和值。外加磁场减弱到零时,磁性材料的磁矩下降但仍保持相当大的值。当外加磁场反向增大到矫顽磁场值时,材料磁矩才降到零。这样随外加磁场交替变化时形成磁滞回线。

反铁磁材料没有宏观的磁矩,不出现磁滞回线现象,但它可以在反铁磁层/铁磁层界面处通过和铁磁层的交换作用,把铁磁层中的自旋方向“钉扎”住,使之更不容易改变方向,从而使磁滞回线向外磁场方向偏移,形成所谓的交换偏置现象。交换偏置常常在反铁磁层中的晶体缺陷处形成,图 4(a) 表示反铁磁 (AF) 层台阶处和晶粒间界处把铁磁 (FM) 层中自旋(卵状曲线内)钉扎住的示意图。图 4(b) 是另一种交换偏置模型,自旋相反的 AF 层界面处由于和 FM 层的铁磁交换作用都向铁磁层自旋方向倾转(发现垂直向上的分量),从而形成钉扎 FM 的畴壁^[6]。反铁磁材料可以是 Cr, Mn, FeMn, IrMn, Fe₂O₃ 等。具有交换偏置效应的多层巨磁阻薄膜器件已经在磁记录的读出部件中得到应用,使磁记录密度得到显著的提高。

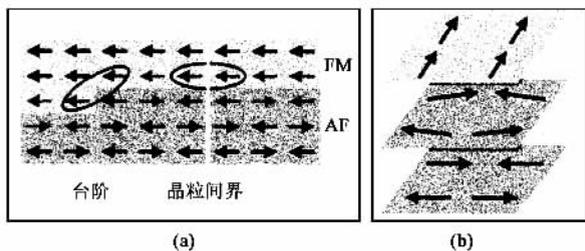


图 4 反铁磁 (AF) (a) 和铁磁 (FM) (b) 界面的交换偏置模型

3 自旋极化扫描隧道显微术 (SP - STM)

目前,利用 STM 的形貌和隧道谱模式已经可以在原子级水平研究和表面结构相关的局域的电子结构。利用磁性探针将 STM 技术用于研究隧穿电子的

自旋成为了大家感兴趣的问题,得到了越来越多的关注^[3-12],发展了自旋极化扫描隧道显微术。该技术的工作原理是自旋阀效应^[7]:铁磁性材料在费米能 E_F 处表现出自旋的不均衡,而在非弹性的隧穿过程中隧穿电子的自旋必须得到保持,因此隧道结的导电性必定依赖于针尖和样品的相对的磁性方向。当针尖磁性方向与样品磁性方向一致时的隧穿电流比它们磁性相反时大。利用这一原理,就可以探测表面磁结构。

4 表面磁结构的 SP - STM 研究

Wiesendanger^[8,9]在 STM 中改用铁磁性针尖进行了 Fe₃O₄(001) 表面磁结构研究。令人惊奇的是,最常观察到的周期不是 Fe 的 B 位置间隔距离 0.3nm ,而是它的四倍即 1.2nm 。对这种现象的解释只能是认为是由 Fe₃O₄ 中不同的离子 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 引起的。根据有序 - 无序转变点以下的低温相磁结构模型,Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的重复周期正好是 B 位置距离 0.3nm 的四倍。铁磁的 Fe 针尖敏感于这个重复周期的事实证明了基于 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的不同自旋构形在原子级出现磁相反的机理,其中 Fe²⁺ 的自旋为 $3d^5 \uparrow 3d^1 \downarrow$, Fe³⁺ 为 $3d^5 \uparrow$ 。

图 5 是在经过多次 Ar 离子轰击退火的清洁体心立方 Cr(001) 含台阶表面上形成的拓扑反铁磁结构。左、右两台面的原子位于正方形顶点,自旋向上;中间台面上原子位于正方形中心,自旋向下。相邻台面高度差 0.14nm 。

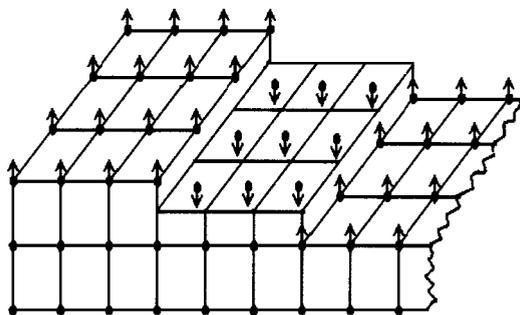


图 5 体心立方 Cr(001) 含台阶表面上的拓扑反铁磁结构

用 W 针尖对此 (001) 表面用恒定电流 ($I = 1\text{nA}$) 模式进行 STM 探测(偏压 $+0.05\text{V}$),发现许多台阶的高度是 0.14nm ,符合晶体结构数据。改用 CrO₂ 针尖探测 ($I = 1\text{nA}$, 偏压增加到 2.5V),得到的台阶高度在 0.16 和 0.12nm 间交替地变化。经过分析,他们认为这是自旋极化隧穿效应的贡献。当铁磁针尖的

磁矩和台面局域磁矩相同时,隧穿电流中增大了一部分自旋极化电流,为保持恒流,针尖样品间距离从 0.14nm 增大为 0.16nm. 铁磁针尖磁矩和台面磁矩相反时,情况相反,上述距离由 0.14nm 减小为 0.12nm. 这是单原子台阶两侧反铁磁结构的测量结果,但横向分辨率还没有达到原子级.

最近, Kleiber 等在超高真空中更精细地探测了 Cr(001) 表面的反铁磁结构^[10]. 他们在超高真空中用原位制备的 Fe 针尖,得到常规恒定电流($I = 0.18\text{nm}$)STM 像如图 6 所示,左下的 B 区最高,右上的 B 区最低,即此时的衬度主要来自高度差. 他们还测得针尖和 Cr(001) 之间间隙恒定时的扫描隧道谱,在接近零的偏压 U 下出现 dI/dU 谱的峰值(表面态的峰值). 当针尖样品和样品自旋平行时,此峰值显著高于反平行时的峰值. 在等间隙模式下,用峰值偏压附近($\sim 60\text{mV}$)的隧穿谱 dI/dU 信号在 Cr(001) 不同自旋台面间扫描,可以得到单原子台阶两侧的不同衬度像,此时两个 B 区的衬度相同,即此时的衬度主要来自样品表面自旋取向的不同. 利用同区域内测定的恒电流拓扑像和恒间隙谱信号像的结果还可以得出:A-B 台阶高度差和 B-A 台阶高度差分别为 $\pm 0.14\text{nm}$,比以前用 CrO_2 针尖测得的值 0.04nm 约小 3 倍. 这主要是由于 Fe 针尖的自旋极化比 CrO_2 小. 但两次实验都肯定了 Cr 表面的反铁磁性. 他们的实验还发现表面螺位错会引起反铁磁畴壁,其宽度约 120nm.

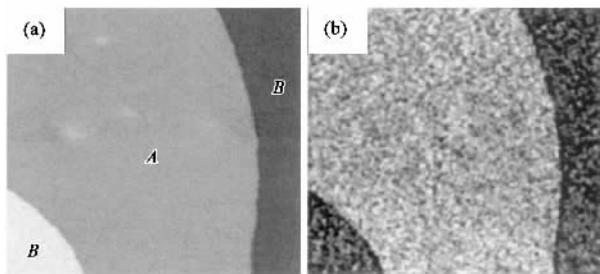


图 6

(a) 体心立方 Cr(001) 表面恒电流 STM 图像;
(b) 同一区域的自旋极化谱图像

5 自旋极化扫描隧道术获得原子级磁结构像

Heinze 等利用蒸镀有 Fe 层的 W 针尖在 16K 的真空获得 W(110) 上膜形单原子层 Mn(400K 生长)的原子级分辨像^[4]. 先用常规 W 针尖得到 111 密排方向上周期为 $0.27 \pm 0.01\text{nm}$ 的周期像如图 7

(a) 起伏为 0.015nm. 从图 7(a) 可见,它和理论计算的像定性上一致,定量上理论值偏小的原因和不知道 W 针尖原子具体结构有关. 再用镀有 Fe 层、磁化方向和 Mn/W(110) 平行的 W 针尖得到如图 7(b) 所示的像,由图可见,在 110 方向的周期为 $0.45 \pm 0.01\text{nm}$,001 方向的周期也可以辨别,其结构与 (2×2) 磁点阵吻合得很好. 图中插图是理论计算的磁基态的 STM 图像. 图 7(c) 给出线截面的曲线,上面的三条分别是 W, Fe, Gd(后者已放大 5 倍)沿 111 的周期性曲线,用 Fe 针尖得到的周期为 0.548nm,是 Mn 原子最近邻距离的两倍,而纵向起伏为 0.003—0.004nm. Gd 针尖的磁化方向和单层 Mn 垂直,纵向起伏比 0.001nm 小,说明纵向起伏和针尖上磁性层的磁化方向密切相关. 无磁性和磁性针尖的实验曲线和图 7(c) 中的理论曲线在周期上一致.

自旋极化 STM 像的工作原理如下:磁性的 Mn 原子在费米面附近自旋向上和自旋向下的电子态密度数值上有较大差异. 用 W 针尖进行常规 STM 测量

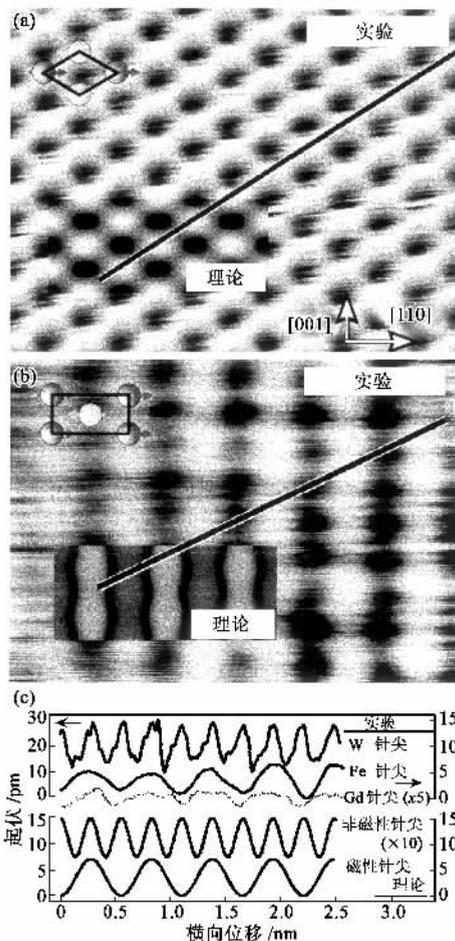


图 7 W(110) 上 Mn 单层的 STM 像

(a) 非磁性 W 针尖 (b) 磁性 Fe 针尖;
(c) (a) 和 (b) 图像中实验和理论的线截面曲线

时隧道电流和两者之和有关,因此显示不出自旋方向不同的 Mn 原子的差别. 当用铁磁性针尖进行 Mn 层的 STM 测量时,附加的隧道电流项和针尖磁化轴、样品磁化轴的夹角 θ 有关,从而可以区分不同自旋方向的 Mn 原子. 显然,隧道电流附加项在 $\theta = 0^\circ$ 或 180° 时最大.

周期性样品隧道电流的变化(决定像的衬度)可以用傅里叶展开式表示,其中各个波动的振幅随倒格矢的增大而迅速减小. Mn 的 $p(1 \times 1)$ 和 $c(2 \times 2)$ 的矩形晶胞见图 8 中的(a)和(b),它们的最短的一个和三个倒格矢分别表示为(b)和(c),如果只取一项最短倒格矢的振幅成像,得到的像分别是(c)和(f). 理论像和实验像定性上一致. 如果在图 8(e)中再取次短的垂直方向的倒格矢,就可以说明实验像中垂直方向的周期性像衬度.

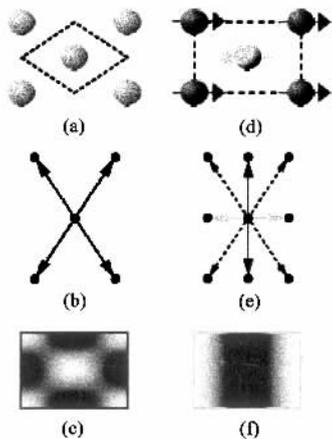


图 8 Si(111)上 Mn 单层的晶格点阵(a)和相应的磁点阵(d);最短的晶格点阵倒格矢(b)和磁点阵倒格矢(e);W 针尖(f)和铁针尖(g)得到的 STM 图像

6 铁磁性针尖的制备

自旋极化 STM 方法的关键之一是铁磁性针尖的制备. 在 STM 中,常用的针尖一般用 W 丝电化学腐蚀而成,但它不具有铁磁性,不能被用来探测磁结

构. 要探测磁结构,必须制备性能良好的铁磁性针尖.

Wiesendanger 等^[8]制备铁磁性的 CrO_2 针尖的过程如下,在 Si(111)上覆盖 35nm 厚的 TiO_2 成核层后,通过 CrO_2 在空气中的热分解再生长 $1\mu\text{m}$ 的 CrO_2 将 Si 连同 CrO_2 膜一起解理,选出由 {111} 面围成的尖端. 在 HF-HNO_3 溶液中主要腐蚀掉 Si,留下 CrO_2 膜针尖. CrO_2 膜的磁化达饱和值的 90%,因此针尖大致是一个单畴,但针尖的尖锐程度不如 W 针尖.

尖锐而干净的原位 Fe 针尖的制备方法有两种:一种方法^[9]是通过电化学腐蚀将一个直径为 0.25mm 的 Fe 多晶线腐蚀到直径降为 20—100 μm 之间,然后将线的一端固定在 STM 仪器放置针尖的位置,而线的另一端固定在放置标准样品顶端的位置,通过向后移动 STM 的扫描头将 Fe 线的两端在超高真空(10^{-11} mbar)中向后拉直至断裂,这样就形成了 10nm 或更小的弯曲半径的纳米针尖;另一种方法是原位蒸 Fe 针尖,用真空中的闪烁加热去除氧化层的 W 针尖,在 300K 镀上 Fe 或 Gd,再在约 550K 退火 4 分钟^[11].

参 考 文 献

- [1] Kittel C. Introduction to Solid State Physics(7th ed). New York: John Wiley & Sons inc., 1996. Chap. 15
- [2] 黄昆原著,韩汝琦改编. 固体物理学. 北京:高等教育出版社,1988; Huang K, Han R Q. Solid State Physics. Beijing: Higher Education Press, 1998]
- [3] Wiesendanger R *et al.* Science, 1992, 255: 583
- [4] Heinze S *et al.* Science, 2000, 288: 1805
- [5] Wortmann D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 4132
- [6] Scholl A. Science, 2000, 288: 1762
- [7] Slonczewski J C. Phys. Rev. B, 1989, 39: 6995
- [8] Wiesendanger R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 247
- [9] Wiesendanger R *et al.* Appl. Phys. A, 1991, 53: 353
- [10] Kleiber M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 4606
- [11] Bode M, Getzlaff M, Wiesendanger R. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 4256

封 面 说 明

中国科学院高能物理研究所北京正负电子对撞机上的同步辐射装置为依托,从 20 世纪 90 年代初开始微细加工技术研究,主要以 LIGA、准 LIGA 技术为主. 目前实验室具有开展微细加工所必需的洁净环境以及各种加工、检测设备,可以开展多种镀膜、多种光刻、干/湿法腐蚀、电铸、模压塑铸等多种技术的复合加工. 目前加工出的微结构最小线宽达 50nm,最大深度达 2mm,微结构的深度/宽度之比最高达 100. 图为深度光刻获得的高深宽比微结构的扫描电镜照片.

(中国科学院高能物理研究所 彭良强)