

硬X射线磁圆二色实验方法的建立*

周海涛^{1,2} 陶冶^{1;1)} 刘涛^{1;2)} 黎刚¹ 朱满康²

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2 (北京工业大学材料科学与工程学院 北京 100022)

摘要 在北京同步辐射装置(BSRF)1W1B光束线和XAFS实验站上国内首次建立了硬X射线波段的磁圆二色实验(XMCD)方法. 以单晶金刚石作为相位延迟片, 在透射劳埃(Laue)模式下, 利用衍射双折射效应, 将入射的单体线偏振光转变为相应的左旋和右旋圆偏振光, 测量磁化样品对左旋和右旋圆偏振光吸收的差异, 获得了XMCD信号. 本实验使用透射方法测量了Pt-Fe合金Pt $L_{2,3}$ 边的XMCD, 获得了XMCD信号. XMCD实验方法的建立, 为研究磁性材料尤其是磁性薄膜材料的电子结构和磁结构提供了实验基础.

关键词 同步辐射 X射线磁圆二色(XMCD) 磁性材料 偏振光 相位延迟片 求和规则

1 引言

同步辐射光具有高强度、高亮度、波长可调、时间结构以及偏振性等特点, 目前对偏振特性的利用还很少. 同步辐射光的偏振特性与同步辐射X射线吸收谱相结合, 可实现X射线磁圆二色(XMCD)实验方法. XMCD是由于磁场中磁性材料对左旋和右旋的X射线圆偏振光的吸收不同而产生的二色性现象. XMCD物理现象可以分两步解释. 首先, 具有角动量的圆偏振X射线光子($+\hbar$ 为右旋光子, $-\hbar$ 为左旋光子, 对应螺旋矢量平行或者反平行于X射线传播方向)激发原子芯能级电子. 根据X射线吸收时角动量守恒原理, X射线光子角动量全部传递给被激发出的光电子. 光电子认为是从自旋-轨道分裂的芯能级激发(例如 L_2 吸收边对应 $2P_{1/2}$, L_3 吸收边对应 $2P_{3/2}$): 通过自旋-轨道耦合, X射线光子的部分角动量转变为光电子的自旋角动量. 光电子的自旋角动量与X射线传播方向平行, 其符号由入射光螺旋矢量的方向和芯能级的自旋-轨道耦合(L_2 吸收边对应 $l-s$, L_3 吸收边对应 $l+s$)决定; 被激发且偏振化的光电子占据了费米态上面的空态, 如果在终态的自旋或者轨道动量具

有不平衡性, 那么XMCD谱可以反映具有不同自旋和轨道动量的终态态密度的差异. 早在1975年, Erskine和Stern^[1]及Thole等(1985年)^[2]就预言了偏振X射线吸收谱可以提供元素的磁学信息. 1987年Schütz等^[3]在同步辐射装置上首先获得了Fe的K吸收边XMCD信号. 1990年, Chen等^[4, 5]发表了Ni, Co和Fe的 $L_{2,3}$ 边的($2p-3d$ 跃迁)XMCD的测量结果. 1992年, Thole等人^[6, 7]提出的求和规则为XMCD的定量分析提供了依据, 利用XMCD谱可以定量获得特定元素的平均轨道角动量和自旋角动量对总角动量的贡献, 被广泛地应用于揭示磁性多层膜和磁性合金材料磁结构的研究, 以及磁性的微观起源.

最初, 在同步辐射装置上产生圆偏振光是由弯铁引出的X射线在垂直方向偏离水平轴线位置上下一定距离获得左旋和右旋的椭圆偏振光, 这样操作的结果是以牺牲X射线光强为代价, 同时, 由于在硬X射线波段同步辐射的垂直发散角很小, 很难通过位置切换精确地获得圆偏振光. 随着同步辐射技术的发展, 使用了如椭圆多极扭摆磁铁和非对称扭摆磁铁等插入件获得圆偏振光, 获得了满意的圆偏振度, 但是这种方法需要专门的插入件; 另外, 在X射线传输时束线上

2005-12-23 收稿

* 中国科学院高能物理研究所知识创新工程基金资助

1) E-mail: taoy@ihep.ac.cn

2) E-mail: liut@ihep.ac.cn

的单色器等光学元件会降低入射光圆偏振度. 还有一种方法是利用完整晶体衍射双折射效应, 利用 X 射线位相延迟器作为圆偏振起偏器, 可以在很宽的能量范围内获得高的圆偏振度, 同时可以快速改变圆偏振方向; 起偏器位于束线末端, 对束线结构没有影响, 可以方便的搭建在任何单色硬 X 光束线上; 最早的利用位相延迟器的报道见于 K. Hirano 等人的工作^[8].

本工作中, 我们在北京同步辐射实验室的 1W1B-XAFS 实验站, 采用金刚石晶体作为起偏器, 成功地实现了 XMCD 实验方法. 尽管合肥已建有用于 XMCD 的实验站, 但在硬 X 射线波段是国内首次, 这个实验装置特别适合于 5d 过渡金属元素 (如 Pt, Au, Ir 等) 和稀土元素 L 边的研究. 作为一个应用, 本工作测量了 Pt-Fe 无序合金中 Pt 的 $L_{2,3}$ 边的 XMCD.

2 实验方法

2.1 实验装置

XMCD 实验在新建的 1W1B 光束线和 XAFS 实验站上进行, 储存环电流为 50—100mA, 储存环能量为 2.2GeV, 图 1 为实验装置示意图, 使用 Si(111) 双晶单色器获得单色 X 光, 经过金刚石圆偏振器将水平线偏振光转变为圆偏振光, 沿光传播方向在磁化样品前后放置电离室, 记录 X 射线对左右圆偏振光吸收谱 (μ^+ 和 μ^-), 如公式 (1), 经过归一化处理相减获得 XMCD 信号

$$XMCD = \mu_{\text{nor}}^+ - \mu_{\text{nor}}^- \quad (1)$$

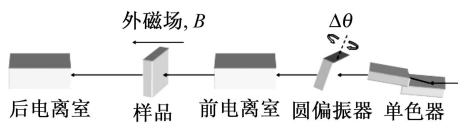


图 1 XMCD 实验装置示意图

为了减少入射光的发散度, 将 1W1B 光束线上起聚焦作用的超环面镜抬起, 使光线不通过超环面镜直接传输到实验站, 获得 2—3mm 宽, 50—60mm 长的条形光斑, 此光斑即为非聚焦模式下的同步辐射单色光斑. 控制电动四刀狭缝, 使其对称于条形光斑中心, 获得 1mm×2mm 的水平线偏振光. 曝光对准后, 将激光与 X 射线校准和准直, 沿激光光路放置相位延迟器, 延迟器是表面为 (100) 取向的高质量人造单晶金刚石片. 使激光打在金刚石片中心的位置上. 圆偏振起偏系统由金刚石单晶、高精度的测角仪以及装于 2θ 臂上作为探测器的光电二极管等组成, 金刚石单晶片放

在 θ -2θ 转台上. 转台的轴线和单晶的 (111) 晶面衍射面与水平呈 45° 倾斜, 使入射线偏振光的 σ (垂直) 分量和 π (水平) 组分振幅相等; 利用完美单晶衍射双折射效应, 在偏离布拉格角 $\Delta\theta$ 时产生入射线偏振光 σ (垂直) 分量和 π (水平) 组分相位相差 90° 从而获得圆偏振光.

实验控制系统用 labview 编写, 包含在 BXA5.0 软件包内^[9]. BXA5.0 还包括与之配套的摇摆曲线测量和对 SC-200 (KOHZU) 二圆转角台的控制程序, SC-200 转台用于磁圆二色实验中金刚石片的姿态调整等功能.

设计、制作了 U 型电磁铁, 磁隙为 36mm, 匝数为 1780 匝, 电源输出电流范围为 0—7A, 可达到的磁场为 0.27T. 图 2 为电磁场随电源输出电流变化图. 此套磁铁可作透射和反射模式下的 XMCD 测量.

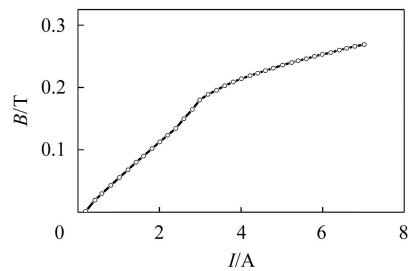


图 2 电磁铁电磁场随电源输出电流变化图

2.2 圆偏振光的获取

根据完整晶体的衍射动力学理论, 透射 X 射线的相移量 (即圆偏振度) 可以由稍偏离布拉格衍射角的偏离角控制, 当线偏振光矢量垂直分量 E_σ 和水平分量 E_π 之间的相位移 Φ 为 $\pm\pi/2$ 时, 就产生了左右旋圆偏振光. 图 3 中为圆偏振光生成示意图. 其理论公式^[10]为

$$\Phi = -(r_e^2 R_e [F_h F_h^-]) (2\pi V^2)^{-1} \times [\lambda^3 t \sin(2\theta_B)] (\Delta\theta)^{-1} = At\Delta\theta^{-1} \quad (2)$$

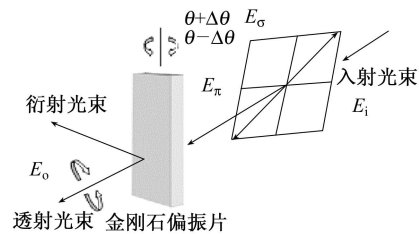


图 3 圆偏振光生成图 (装有金刚石偏振片的转角器与水平成 45° 倾斜放置, 使水平线偏振入射光分解成具有振幅相等的水平和垂直分量, 当偏振片转至 $\theta_B \pm \Delta\theta$ 时, 入射线偏振光 σ (垂直) 分量和 π (水平) 组分相位相差 $\pm 90^\circ$ 从而获得圆偏振光)

式中 ϕ 为线偏振光矢量 E_σ 和 E_π 之间的相位移, $\Delta\theta$ 为偏离布拉格角的角度, 一般以角秒(")表示, t 为有效厚度, 即X射线经过金刚石的实际路径, A 为与晶体相关的常量, 其中 r_e 为经典电子半径, V 为晶胞体积, λ 为X射线波长(Å), F_h 为hkl反射结构因子, θ_B 为布拉格角(°).

实验中所用的金刚石片与厚度方向垂直的表面为(100), 尺寸为5mm×6mm×0.93mm. 图4中给出计算的0.93mm厚度的金刚石片对不同能量X射线的吸收率, 可以看出随着X射线能量的提高, 金刚石片吸收率明显降低. 在Pt的 L_3 边(11564eV)处吸收率为40%, 在Mn的 K 边(6539eV)处吸收率为93%, 吸收率过大会明显降低透过的信号强度, 所以在低能区需更换吸收率更低的晶体.

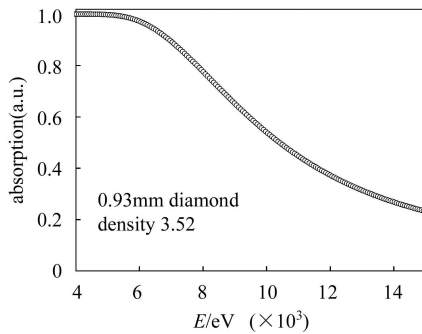


图4 金刚石偏振片对X射线的吸收率

2.3 衍射晶面定位和 $\Delta\theta/\theta$ 扫描

金刚石(111)衍射面的 θ_B 定位是SC-200两维转台确定的, 将能量调到Pt的 L_3 吸收边对应的能量, 将二维转台 $2\theta_B$ 臂, 即光电二极管探头转到 $2\theta_B$, 然后让二维转台的 θ_B 臂在 θ_B 附近扫描, 获得摇摆曲线, 如图5, 同时给出了 $E=7.112\text{keV}$ (Fe K 边), $\theta_B=25.0404^\circ$ 的摇摆曲线.

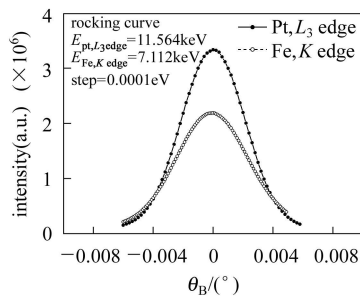


图5 Pt L_3 边和Fe K 边能量下测得的金刚石(111)衍射峰的衍射摇摆曲线

为获得理想的圆偏振光, 将能量固定在Pt L_3 边吸收峰附近, μ^+ 与 μ^- 差值最大的位置, 连续改变偏置角 $\Delta\theta$, 进行了XMCD信号强度的测量. 在电磁铁磁隙内放置Pt-Fe合金样品, 从 θ_B 位置开始扫描不同的 $\Delta\theta$

下测量XMCD信号, 如图6, 可以观察到在11.567keV下, 28"处XMCD信号强度达到峰值, 说明 θ_B 偏离28"处圆偏振度 P_c 最大. 本文中对获得的XMCD谱, 将圆偏振度近似认为是100%, 不再进行修正. 通过理论公式得到的偏置角为14.7", 这种差别为X光发散度和晶体完整性等原因造成的. 因此, 在实际测量XMCD谱时, 偏置角应以计算值为参考, 由实验值确定.

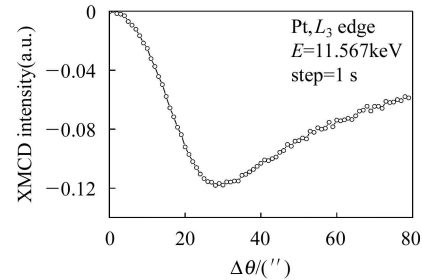


图6 测量Pt L_3 边的吸收峰处XMCD强度随偏置角 $\Delta\theta$ 的变化

3 XMCD测量

图7是测量的Pt₃₇Fe₆₃无序合金Pt L_3 , L_2 边的XANES和XMCD谱, 采用透射模式, 外磁场为 $B=0.21\text{T}$. Pt的 L_3 吸收边出现了很强的XMCD信号, 归一化处理后, 相对强度达到0.11, 说明Pt-Fe合金中Pt由于Fe的诱导作用具有了磁矩^[11]. 如图7中插图所示, 在改变外磁场的情况下, L_3 , L_2 边的XMCD信号也随之反转, 说明得出的XMCD信号确实是由于Pt的磁性所致, 磁场方向的改变导致Pt磁矩的重新取向, 使得对左旋和右旋偏振光的吸收反向. 由于测量的是Pt的 L 边, 对应原子的 $2p$ 到 $5d$ 的跃迁, 因此, 可以认为Fe-Pt合金在原子尺度下的混合, 造成Pt的 $5d$ 磁矩在磁场下择优取向. 图8是同样条件下测量到的Pt₂₆Fe₇₄合金中Pt L_2 和 L_3 边的XMCD谱中, 对于Pt₂₆Fe₇₄无序合金, 由于Fe, Pt成分比例的变化, 导致其XMCD信号与Pt₃₇Fe₆₃无序合金相比有明显降低.

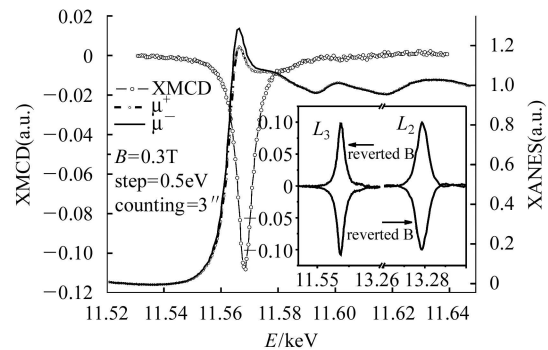
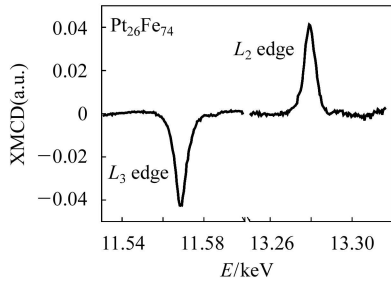


图7 Pt₃₇Fe₆₃无序合金Pt L_3 和 L_2 边的XMCD和XANES谱

图 8 Pt₂₆Fe₇₄ 合金 Pt L₂ 和 L₃ 边的 XMCD 谱

根据 Thole 等人^[7, 8] 提出的求和规则, XMCD 轨道和自旋求和公式为

$$m_{\text{orb}} = -(2Q/3R)(10 - n_{5d}), \quad (3)$$

$$m_{\text{spin}} - 7m_{\text{T}} = -\frac{(3.22P - 2.22Q)(10 - n_{5d})}{R}, \quad (4)$$

其中 m_{orb} 和 m_{spin} 分别为轨道和自旋角动量 ($\mu_{\text{B}}/\text{atom}$), R 为 5d 吸收截面 (cm^2/atom), n_{5d} 为 5d 壳层的电子数, P 为 L₃ 边 XMCD 谱的积分, Q 为 L_{2,3} 边 XMCD 谱的积分之和, m_{T} 为磁偶极项, 实验中很难获得, 并且由于 5d 能带的相对宽化, 可以忽略^[12]. 表 1 列出了根据求和规则获得的轨道和自旋角动量.

表 1 Pt-Fe 无序合金中 Pt 的自旋和轨道角动量

sample	$m_{\text{orb}}(\mu_{\text{B}}/\text{atom})$	$m_{\text{spin}}(\mu_{\text{B}}/\text{atom})$
Pt ₃₇ Fe ₆₃	0.026	0.174
Pt ₂₆ Fe ₇₄	0.01	0.052

4 系统误差的讨论

对 XMCD 实验方法的系统误差进行了研究. 在光路上不加圆偏振器, 在样品上不加外磁场, XMCD 扫描模式下测量 Pt 箔片的 L₃ 边吸收谱, 利用同样的程序, 能量每变化一步, 采样两次, 进行归一化处理, 获得近边吸收谱, 两谱信号相减, 得到 $\mu x_1 - \mu x_2$. 如图 9 中插图所示, 在不同的单色器能量扫描速度和不同的偏置角下, 分别获得 A, B 和 C 谱. 我们发现测得的 $\mu x_1 - \mu x_2$ 信号具有固定的谱形和强度, 归一化后其相对强度约为 0.008. 很显然, 这种信号不是由于元素的磁性所致.

这种偏差与吸收谱的斜率有密切关系, 在吸收边跳跃很陡的地方, 在两次信号读取上微小的差别会产生很大的偏差, 图 9 中给出了近边吸收谱的差分谱 (Difference) 和 $\mu x_1 - \mu x_2$ 谱作对比, 可以看出两者有很强的相关性. 这种 $\mu x_1 - \mu x_2$ 谱很显然不是由于单色器步进系统的系统误差所致, 因为在两次信号的采样过程中, 单色器步进电机并没有移动. 可能的原因是探测器、电子学系统的噪音和系统误差, 如电子学噪音,

电压频率变换器线性偏离等. 这种误差具有确定的大小和方向. 由于左旋和右旋信号的采样在时间上不同步, 两种偏振光在经过金刚石后强度略有差异, 造成的微小误差对变化很陡的吸收边产生较大的影响. 这种误差对于 XMCD 信号较弱的材料影响较大, 在进行 XMCD 测量时, 必须特别注意, 加以修正.

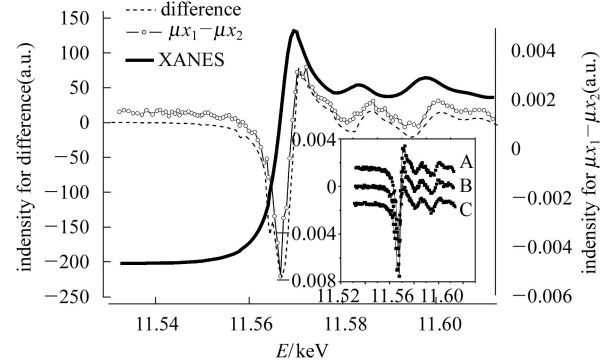


图 9 XMCD 测量系统误差分析(采谱计算机设置参数分别为 A 谱单色器能量扫描速度 200, 偏置角 5'', B 谱单色器能量扫描速度 200, 偏置角 0'' 和 C 谱单色器能量扫描速度 20, 偏置角 0'')

5 结论

在北京同步辐射装置上建立了硬 X 射线波段的磁圆二色实验装置, 利用单晶金刚石作为相位延迟片, 获得了偏振性良好的圆偏振光. 对 Pt-Fe 合金体系进行了测量, 观察到相对于 XAFS 谱强度为 10% 左右的 MCD 信号, 并根据 XMCD 谱, 利用求和规则得到了 Pt-Fe 合金中 Pt 的轨道和自旋角动量. 同时研究表明, 起偏元件的吸收率、探测系统的系统误差等都会影响到 XMCD 信号采集. 这一实验方法的建立为国内硬 X 射线能量波段磁性材料的微观磁性结构的研究提供了先进的研究手段.

本实验是在北京同步辐射装置(BSRF) 1W1B 光束线和 XAFS 实验站上完成的. 期间, 胡天斗、吴自玉和谢亚宁研究员给予了大量支持; 贾全杰老师帮助确定金刚石衍射晶面, 合肥国家同步辐射实验室王劫老师和中科院高能所加速器中心石才土老师为制作电磁铁提供了大力帮助; 在此表示感谢. 感谢 Prof. Maruyama (Hiroshima University) 提供 Pt-Fe 样品. 感谢日本 KEK 光子工厂的 Dr. Hirano 和 Prof. Sawada, 同步辐射装置 Spring8 的 Dr. Suzuki 的帮助; 感谢中日 Core University 项目的支持.

参考文献(References)

- 1 Erskine J L, Stern E A et al. Phys. Rev., 1975, **B12**: 5016
- 2 Thole B T, G.van der Laan et al. Phys. Rev. Lett., 1985, **55**: 2086
- 3 Schütz G et al. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**: 737
- 4 CHEN C T et al. Phys. Rev., 1990, **B42**: 7262
- 5 Sette F et al. dans X-Ray Absorption Fine Structure. Hasnain SS ed. Ellis Horwood, Chichester, United Kingdom, 1991. 96
- 6 Thole B T et al. Phys. Rev. Lett., 1992, **68**: 1943
- 7 Carra P et al. Phys. Rev. Lett., 1993, **70**: 694
- 8 Hirano K, Maruyama H. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, **36**: L1272
- 9 LIU Tao, XIE Ya-Ning, HU Tian-Dou. Nucl. Tech., 2004, **27**(6): 40(in Chinese)
(刘涛, 谢亚宁, 胡天斗. 核技术, 2004, **27**(6): 40)
- 10 Tobias Funk et al. Cramer. Coordination Chemistry Reviews, 2004, **249**: 3—30
- 11 Maruyama H, Suzuk M, Kawamura N et al. SPring-8 Annual Report 1997, 1997. 320
- 12 Grange W et al. Phys. Rev., 1998, **B58**: 6298

Set-Up of Magnetic Circular Dichroism of Hard X-Rays Range at Beijing Synchrotron Radiation Laboratory*

ZHOU Hai-Tao^{1,2} TAO Ye^{1;1)} LIU Tao^{1;2)} LI Gang¹ ZHU Man-Kang²

1 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2 (College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract Magnetic circular dichroism spectroscopy using hard X-rays was established at 1W1B beamline and XAFS experimental station of Beijing Synchrotron Radiation Facility. The left and right circularly polarized X-rays were obtained by converting the incident linearly polarized X-rays using a phase retarder made of diamond crystal working at Laue geometry. XMCD spectra of disordered Pt-Fe alloys at Pt L_2 and L_3 edge were measured in transmission mode and a dramatic XMCD signal was observed. The performance of this method was evaluated and demonstrated.

Key words synchrotron radiation, X-ray magnetic circular dichroism(XMCD), magnetic material, polarized X-rays, phase retarder, sum rule

Received 23 December 2005

* Supported by Knowledge Innovation Program of Institute of High Energy Physics, CAS

1) E-mail: taoy@ihep.ac.cn

2) E-mail: liut@ihep.ac.cn