

# 用角分辨光电子能谱研究 Co/Cu(111) 外延超薄膜的电子结构

苏润 刘凤琴 钱海杰

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘要** 利用同步辐射角分辨光电子能谱研究了分子束外延生长的 Co/Cu(111)超薄膜电子结构的变化。Cu(111)的位于表面布里渊区  $\bar{\Gamma}$  点的表面态在覆盖度为两单层时仍然可以分辨,说明薄膜生长模式不是二维层状生长。在一单层和二单层时,动量沿 Cu 体布里渊区  $\Gamma$ - $\Delta$ -L 方向变化,Co 的最明显的峰包有能量色散。在覆盖度从一单层到两单层的变化过程中,固定光子能量测谱发现 Co 的能带的能量调整。实验测得的 Co 膜的电子结构与已有理论计算的结果对比,初步确定 Co 原子在生长初期阶段为两层岛生长,而且在一单层时已经具有铁磁性。

**关键词** 角分辨光电子能谱 电子结构 交换劈裂

## 1 引言

过渡金属在非磁性衬底的外延薄膜一直是令人感兴趣的研究课题,这些系统有很多有趣的磁学性质,包括依赖厚度变化的居里温度<sup>[1]</sup>,临界指数<sup>[1]</sup>,磁各向异性<sup>[2]</sup>等。磁性金属在贵金属衬底的外延超薄膜的研究占据了一个显著的位置。由于覆盖层和衬底物质的 d 带能量交叠较小,即两者之间的相互影响较弱,可在这一系统中很好地检测外延层电子结构的维度效应。

过渡金属的磁性来源于巡游 d 电子的自旋极化,从 Fe 到 Ni 按周期表顺序 d 电子数目相应增多, d 带宽度减小,原子的磁距相应变化。原子的磁距是由 3d 少数电子(Minority)和多数电子(Majority)占有态的差异决定的。与 3d 能带的交换劈裂经验关系是:交换劈裂值(eV)  $\approx$  原子磁距(玻尔磁子  $\mu_B$ )<sup>[3]</sup>,而 d 电子又对周围环境极其敏感,因此不同的磁性薄膜、衬底和界面结构会产生截然不同的现象。理论研究表明一单层 Ni 在 Cu(100)面上是磁性的,而在 Cu(111)面则不是<sup>[4,5]</sup>;Co 在 Cu(100)面外延生长时存在再构现象,在 Cu(111)面则没有<sup>[6]</sup>。

我们关注的是 Co/Cu(111)薄膜体系的电子结构及磁性。一个和两个单层(ML)的 Co 在 Cu(111)面上的电子结构按顺磁性<sup>[6]</sup>、铁磁性和反铁磁性都曾做过理论计算<sup>[7]</sup>。穆斯堡尔谱显示在 Cu(111)面外延生长的两个单层的 Co 膜的磁距与体单晶 Co 的非常相近<sup>[8]</sup>。Alkemper 用自旋分辨和角分辨光电子能谱研究的结果<sup>[9]</sup>发现 Co/Cu(111)膜低于两单层时没有铁磁序,自旋极化几乎为零。大于两单层后出现交换劈裂和自旋极化态,束缚能随厚度的增加变化很小。而有测量结果表明一单层 Co/Cu(111)膜的磁距与体单晶相似<sup>[10]</sup>, Miranda<sup>[11]</sup>测量的一单层 Co/Cu(111)膜角分辨光电子能谱数据分析存在交换劈裂态,但他是与体单晶 Co 的电子结构<sup>[12]</sup>比较得到的。超薄膜由于维度的减小而发生电子结构的调整,不宜直接与体单晶相比。近年来由于巨磁电阻效应<sup>[13]</sup>和磁耦合振荡现象<sup>[14]</sup>的发现,又引起新的研究热潮,人们用各种实验手段对其生长模式、界面结构和微观形态进行了详尽的研究<sup>[15-17]</sup>,发现 Co 膜不是简单的层生长,原子结构比较复杂。本实验拟利用角分辨光电子能谱详细研究两单层内 Co 膜的电子结构变化。

## 2 实验

本实验在北京同步辐射装置(BSRF)光电子能谱实验站完成.光源由4B9B光束线引入.球面光栅单色器提供10—60eV的单色光.HA50角分辨半球能量分析器由英国VSW公司制造,能量分辨率为0.1eV.

实验在一多功能超高真空系统内进行,配有Ar离子轰击,烟火等样品处理手段,除光电子能谱外,配置有低能电子衍射(LEED),反射式高能电子衍射(RHEED),俄歇电子能谱仪等,外延室在蒸积时真空度优于 $2 \times 10^{-8}$  Pa,分析室真空度优于 $5 \times 10^{-8}$  Pa. Cu单晶在丙酮中经超声波清洗后放入超高真空系统,用Ar离子枪多次轰击,然后烟火到700℃,用俄歇电子能谱(AES)检查表面清洁程度,重复这一过程,直到检测不到C,O等污染信号,LEED显示出清晰明亮的Cu(111)面三重对称的衍射斑点为止.高纯Co源放在有水冷的蒸发源内,用控制器控制加热温度.Co膜生长过程中,Cu(111)衬底保持在室温(RT).生长厚度的标定由Co和Cu的AES峰强度的变化确定.在不同的生长厚度测光电子能谱(ARPES),样品的定位由LEED结合Cu的已知电子结构决定.

## 3 结果与讨论

本实验中,同步光相对样品的人射角为70°,入射光达到90%P极化,分析器在入射面内旋转,进行角分辨研究.本实验定义P极化指入射光电场矢量方向垂直于样品表面,相应S极化是指入射光电场矢量方向平行于样品表面.FCC晶格 $\Delta$ 轴([111]晶向)的对称群为 $C_{3v}$ ,根据偶极选择定则<sup>[12]</sup>,沿 $\Delta$ 轴垂直出射的末态为 $\Delta_1$ 对称性,具有 $\Delta_1$ 对称性的能带初态到 $\Delta_1$ 对称性的末态跃迁对P极化光敏感;从 $\Delta_3$ 对称性的能带初态到 $\Delta_1$ 对称性的末态跃迁对S极化光敏感.本实验P偏振光较强,因此具有 $\Delta_1$ 对称性的能带初态的峰的强度较高.

图1所示为清洁Cu(111)表面及生长一单层和两单层的Co膜的表面布里渊区(SBZ) $\bar{\Gamma}$ 点的角分辨光电子能量分布曲线(AREDC).入射光子能量为13.8eV,分析器垂直于样品表面.S峰对应于具有 $\Delta_1$ 对称性的、结合能在费米能级以下0.4eV的Cu

单晶表面态的跃迁,而且该表面态对应这一光子能量的电离截面较大,所以强度较大.另外两明显的峰对应与Cu的体能带的跃迁.当Co覆盖度 $\Theta_{Co}$ 为1ML时,由于Co的3d电子的填充,费米边变陡,S峰的强度随之下降,但仍清晰可辨. $\Theta_{Co}$ 为2ML时,S峰的强度变的很弱,但仍可辨别.说明Co原子并不是简单的二维层生长,而是岛状生长.至于是以三层岛还是二层岛,需用别的实验手段判别.在生长条件不同的情况下用扫描隧道显微镜(STM)研究结果显示:三层岛、二层岛模式都有可能存在<sup>[16,18]</sup>.

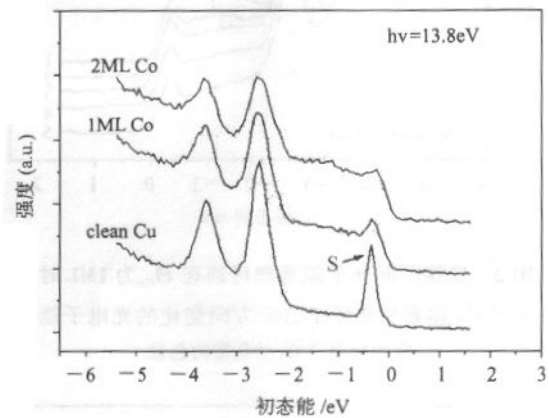
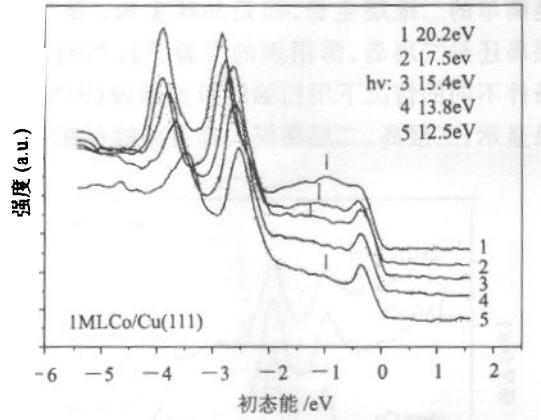


图1 Co覆盖度 $\Theta_{Co}$ 为0,1,2ML时表面布里渊区 $\bar{\Gamma}$ 点的角分辨光电子能谱  
S标明的是Cu的位于费米能级以下0.4eV的表面态,其余两峰为Cu的体峰.

图2所示为变换不同光子能量测得的 $\Theta_{Co}$ 为1ML的光电子能谱.其中标出了Co的比较明显的宽峰的变化.在光电子能谱实验中,如果能带是局域在表面的二维能态,只变化垂直表面的动量 $K_{\perp}$ ,该能带对应的峰不会出现能量的位移,即没有垂直方向的能量色散.如果是体能带则有能量的色散.本实验其他条件不变,仅变化入射光子能量,相当于只变化垂直表面的动量 $K_{\perp}$ ,图中用细线标出了不同光子能量激发的光电子能谱中最明显的峰包.由于薄膜的覆盖度太小,该峰包的强度较弱,而且很宽,分辨率较低,在光子能量13.8eV时几乎不能定位.但是可以看出Co的明显的峰包有能量移动,可推知其不是二维的能带,也可说明薄膜不是二维层状生长.而且如果这时Co膜已经是铁磁性的,存在交换劈裂,多数自旋电子的能带与少数自旋电子的能带可能发生交叠,该明显的峰包因此而展宽.

图3所示为变换不同光子能量测得的 $\Theta_{Co}$ 为2ML的光电子能谱.测量条件与 $\Theta_{Co} = 1$ ML时相同.

Co 的最明显的峰相对 1ML 时更加好辨别. 与 Co 体单晶(0001)面在相似条件下的光电子能谱<sup>[12]</sup>比较发现, 与其明显的峰的变化非常相近, 能量范围亦基本相同. 由此可以明确判断 Co 膜在 2ML 时呈现出三维特征. 应当说明的是该峰可能存在多个能带的叠加.



变换不同光子能量测得的在  $\theta_c$  为 1ML 时动量沿 Cu 体布里渊区  $\Gamma$ -A-L 方向变化的光电子能谱  
竖线标明了 Co 的能带的色散.

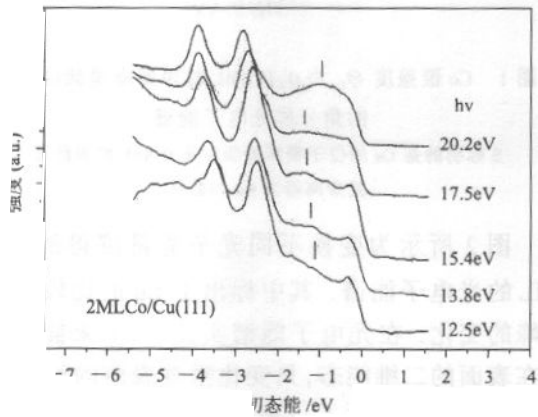


图 3 变换不同光子能量测得的在  $\theta_c$  为 2ML 时动量沿 Cu 体布里渊区  $\Gamma$ -A-L 方向变化的光电子能谱  
竖线标明了 Co 的能带的色散.

图 4 所示是从一单层逐渐增加到两单层 Co/Cu (111) 膜的表面布里渊区(SBZ) $\bar{\Gamma}$ 点的角分辨光电子能谱. 入射光子能量为 20.2eV. 可以看到结合能在费米能级以下 2eV 至 4eV 之间的 Cu 的两体能带对应的峰的谱线形状基本不变, 能级没有位移, 只是强度随 Co 的覆盖度的增加而单调下降. 这说明 Cu 衬底与 Co 膜的相互作用很弱. 在  $\theta_c$  为 1ML 时测得的能谱在费米能级以下 2eV 内出现 Co 的 3 个可分辨的峰. 如果 Co 膜是顺磁性的, 理论研究<sup>[6]</sup>表明 Co 的 3d 峰和 Cu 的 3d 峰一样只有两个. Victora 和

Falicov<sup>[7]</sup> 按铁磁性计算的 1ML 的 Co 能带的态密度 (DOS) 在表面布里渊区(SBZ) $\bar{\Gamma}$  点投影显示在此能量范围内只有一个少数 3d 电子对应的峰. 从而证实了我们生长的 Co 膜不是二维的层状生长. 而有趣的是他们计算的 2ML 的态密度(DOS)在表面布里渊区(SBZ) $\bar{\Gamma}$  点投影在此能量范围有 3 个峰, 能量间隔与我们测量的 3 个峰的间隔相似. 只是结合能比我们的测量结果低, 这可能是跟计算所做的近似有关. 以上表明 Co 膜可能是二层岛生长. 根据他们的理论结果, 我们标明了各峰对应的自旋电子及对称性: 结合能为 1.7eV 的峰对应  $\Lambda_3$  对称性多数 3d 电子(自旋向上)能带; 结合能 1.2eV 对应  $\Lambda_1$  对称性的少数 3d 电子(自旋向下)能带; 结合能 0.9eV 对应  $\Lambda_3$  对称性的少数 3d 电子(自旋向下)能带. 结合能 2eV 以下 Co 的能带与 Cu 的能带交叠在一起分辨不开, 用虚箭头在 1ML 谱线的上方表明可能存在的能带的对称性和对应自旋电子. 由于使用的同步辐射光为椭圆偏振光, 光源为 SP 混合光, P 极化强一些. 但仍存在 S 极化光, 所以  $\Lambda_3$  对称性的能带跃迁并没有被完全禁戒.

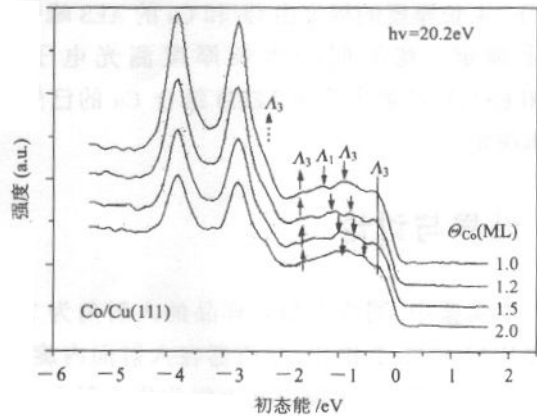


图 4  $\theta_c$  分别为 1, 1.2, 1.5, 2ML 时表面布里渊区  $\bar{\Gamma}$  点的光电子能谱  
光子能量为 20.2eV; 上下箭头和  $\Lambda_1, \Lambda_3$  标明 Co 的能带对应的自旋电子和对称性; 直线标明 Co 的近费米边的峰.

随着覆盖度的增加, 结合能在 1.5—2eV 之间的自旋向上电子能带对应峰表面上看移动很小. 由于寿命展宽(lifetime broadening)的原因, 自旋向上电子对应峰总比自旋向下电子对应的峰要宽<sup>[12, 19]</sup>, 给准确定位造成一定困难; 而且 Co 结合能 2eV 以下的能带与 Cu 的能带交叠在一起分辨不开, 随覆盖度的增加其结合能可能减小向费米能级移动. 因此可能在 1ML 和 2ML 时相同位置标示的峰对应的并不是同一能带, 虽然对应的对称性和自旋电子都相同. 自

旋向下电子对应的两峰出现向低结合能端的位移,  $\Delta_1$  对称性的峰的强度增加, 这表明能带随厚度的增加进行能量调整. 有理论研究<sup>[20,21]</sup>表明假设的没有衬底支撑的一单层的磁性薄膜的磁化比体单晶要强一些. 自旋向下电子的能带随厚度的变化趋势跟上述研究相符. 当  $\Theta_{\text{Co}}$  到 2ML 时, 出现一明显 Co 的峰包, 强度最大值对应能量为 0.9eV 左右. 其他电子能谱实验研究<sup>[9]</sup>显示覆盖度大于 2ML 后再增加, 峰顶对应能量几乎不再移动. 我们前面变化光子能量测量的 2ML 薄膜的能谱表明该峰包能量色散与体单晶相似. 综合以上信息可知 Co 原子在生长过程中有的地方在二层岛的基础上继续向上堆积, 厚度增加体现体特征. 有的则继续在衬底上沉积. 造成微观形貌的凸凹不平. 图 4 在近费米边  $-0.3\text{eV}$  附近直线标明存在一个峰. 需要说明的是它是 Co 的一个  $\Delta_3$  对称性能带对应的峰, 而不是 Cu 的表面态. 因为在此激发光子能量下 Cu 表面态强度很弱, 覆盖 2ML Co 后基本消失. 该峰的存在说明我们的生长的 Co 膜是有序的, 因为 Heimann 等<sup>[22]</sup>研究发现如果生长的 Co 为多晶, 该峰就会消失. Co 的体单晶的理论和实验研究<sup>[12]</sup>表明在结合能 1eV 左右有少数自旋电子的  $\Delta_3$  对称性能带, 薄膜厚度为 2ML 时已经体现出体特征, 所以在图 4 中对应 2ML 的曲线下方标明了该能带.

我们测量的 2ML 时 Co 膜表面布里渊区(SBZ) $\bar{\Gamma}$

点的自旋交换劈裂值为  $1.1 \pm 0.15\text{eV}$  左右. 在能量为 25eV 的 S 极化光入射下, Miranda 等<sup>[11]</sup>用角分辨光电子能谱测量的 2ML Co 膜的  $\bar{\Gamma}$  点交换劈裂值为 0.7eV 左右; Alkemper 等<sup>[9]</sup>用自旋分辨和角分辨光电子能谱测量的 20ML Co 膜的  $\bar{\Gamma}$  点劈裂值为  $1.4 \pm 0.15\text{eV}$ ; Himpsel 等<sup>[12]</sup>用角分辨光电子能谱测量的 Co 体单晶的  $\bar{\Gamma}$  点劈裂值为  $1.2 \pm 0.3\text{eV}$ . 由于自旋向上电子的能带相对难以定位, 所有实验结果都不能给出十分精确的数值. 而且所有的实验测量值都系统地小于理论计算值.

## 4 结论

我们用同步辐射角分辨光电子能谱研究了分子束外延生长的 Co/Cu(111)薄膜的电子结构. 通过观察 Cu(111)的位于表面布里渊区  $\bar{\Gamma}$  点的表面态随覆盖度的变化, 发现 Co 不是二维的层生长, 而是岛生长. 一单层和两单层的 Co 膜的最明显的峰随动量  $K_{\parallel}$  的变化有能量的移动, 与 Co 体单晶有近似的特征. 固定光子能量, 进一步研究薄膜逐渐从一单层增加到两单层的电子结构, 发现在一单层时与理论计算的两单层的电子结构非常相似, 认为薄膜可能是二层岛生长, 并且为铁磁性. 随厚度的增加, Co 的能带有能量的调整.

## 参考文献 (References)

- Schneider C M, Bressler P, Schuster P et al. Phys. Rev. Lett., 1990, **64**:1059
- Pappas D P, Kämper K P, Hopster H. Phys. Rev. Lett., 1990, **64**:3179
- Himpsel F J. Phys. Rev. Lett., 1991, **67**:2263
- WANG D S, Freeman A J, Krakauer H. Phys. Rev., 1982, **B26**:1340
- Tersoff J, Falicov L M. Phys. Rev., 1982, **B26**:6186
- Gonzalez L, Miranda R, Salmerón M et al. Phys. Rev., 1981, **B24**:3245
- Victoria R H, Falicov L M. Phys. Rev., 1983, **B28**:5232
- Gradmann U, Ullrich K, Pebler J et al. J. Magn. Magn. Mater., 1977, **5**:339
- Alkemper U, Carbone C, Vescovo E et al. Phys. Rev., 1994, **B50**:17496
- Kohlhepp J, Elmers H J, Cordes S et al. Phys. Rev., 1992, **B45**:12287
- Miranda R, Yndurain F, Chandresis D et al. Phys. Rev., 1982, **B25**:527
- Himpsel F J, Eastman D E. Phys. Rev., 1980, **B21**:3207
- Parkin S S, Bhadra R, Roche K P. Phys. Rev. Lett., 1991, **66**:2152
- QUI Z Q, Pearson J, Bader S D. Phys. Rev., 1992, **B46**:8195
- Rabe A, Memmel N, Steltenpohl A et al. Phys. Rev. Lett., 1994, **73**:2728
- Figuera J de la, Prieto J E, Ocal C et al. Phys. Rev., 1993, **B47**:13043
- Butterfield M T, Crapper M D, Noakes T et al. Phys. Rev., 2000, **B62**:16984
- Pedersen M ø, Bönicke I A, Lægsgaard E et al. Surf. Sci., 1997, **387**:86—101
- Himpsel F J, Knapp J A, Eastman D E. Phys. Rev., 1979, **B19**:2919
- Tersoff J, Falicov L M. Phys. Rev., 1982, **B26**:6186
- Noffke J, Fritsche L. J. Phys., 1981, **C14**:89
- Heimann P, Marschall E, Neddermeyer H et al. Phys. Rev., 1977, **B16**:2575

## Study of Electronic Structure of Ultrathin Co Films Epitaxially Grown on Cu (111) by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

SU Run LIU Feng-Qin QIAN Hai-Jie

(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** Electronic structure of Co films grown by molecular-beam epitaxy on Cu (111) surface was studied by Synchrotron Radiation angle-resolved Photoemission Spectroscopy. The peak intensity of the surface state at the  $\bar{\Gamma}$  point of Cu (111) surface Brillouin zone still can be distinguished even at the coverage of 2ML, which means that the growth mode is not the two-dimensional layer-by-layer mode. With changing the momentum along the direction of  $\Gamma$ - $\Delta$ - $L$  of Brillouin zone of bulk copper by varying photon energy, we find that the most prominent peak of cobalt film both at the coverage of 1ML and 2ML disperses like that of the surface of Co(0001). With a fixed photon energy for the coverage of cobalt from 1ML to 2ML, the changes of cobalt energy band were obtained. It shows that the 3d-band modification do exist because of the interaction of substrate and film atoms at the initial stage of growth. Compared with theoretical calculations, we find that films show ferromagnetic characters even at 1ML thickness, and they might grow as bilayer island at the initial period of growth.

**Key words** angle-resolved photoemission spectroscopy, electronic structure, exchange split