

# 半金屬磁性氧化物之能譜研究

黃迪靖<sup>a</sup>、陳駿<sup>b</sup>、張春富<sup>a</sup>、吳文斌<sup>c</sup>、及鍾世俊<sup>a</sup>

<sup>a</sup>同步輻射研究中心

<sup>b</sup>中正大學物理研究所

<sup>c</sup>彰化師範大學物理系

磁性氧化物是研發未來自旋電子學重要材料之一，半金屬磁性材料是最理想的自旋電子元件的材料。應用自旋解析光電子發射和軟 X 光吸收磁圓偏振二向性等尖端同步輻射能譜學方法，可以仔細而且深入地探討磁性材料的物理現象及其應用潛力。本文介紹如何以同步輻射能譜學方法，研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (100) 薄膜的電子結構並討論  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (100) 薄膜的半金屬磁性質。

## 一、前言

自從物理學家發現高溫超導銅氧化物後，金屬氧化物成為固態物理重要的研究材料之一。許多重要且有趣的物理現象，皆源自於電子與電子間的強關聯性，這些現象不但帶給研究泛函理論(Density Functional Theory)方面的物理學家一大挑戰，而且具有重要的應用價值<sup>[1]</sup>。例如磁性氧化物是研發未來自旋電子學重要的材料之一，其中所謂半金屬磁性材料如  $\text{CrO}_2$  及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等皆可能具有 100% 自旋極化的導電電子。未來自旋電子學<sup>[2]</sup>，將賴於電子穿隧磁阻現象(Tunneling Magnetoresistance, TMR) 的應用，例如在兩個鐵磁薄膜中間夾著一層絕緣層所構成的”自旋閥”(spin valve) 結構中，當兩層鐵磁薄膜的磁矩呈平行排列時，由於電子穿隧效應此元件電子處於導通狀態，當它們是反平行排列時，此元件處於不導通電的狀態。此種現象源自於電子自

旋依賴性的穿隧效應，若鐵磁薄膜中導電電子的自旋極化愈大則穿隧效應愈大，因此半金屬磁性材料是最理想的自旋電子源的材料。

雖然  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是人類所認識的”古老”磁性材料之一，但我們對  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的物理性質並未全然了解。在一個單位晶元的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中，三分之一的鐵是  $\text{Fe}^{3+}$ ，而且與周圍的四個氧原子鍵結在一起，一般稱為 A 位置的鐵。另外三分之二的鐵則與周圍的六個氧原子鍵結，稱為 B 位置的鐵，在 B 位置的鐵中，一半是  $\text{Fe}^{2+}$ ，一半是  $\text{Fe}^{3+}$ 。A 位置的鐵與 B 位置的鐵的磁矩反平行耦合，因此  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是陶鐵。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有一個有趣的相變現象，當溫度下降而且低於 122K 時， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的電阻值增加兩個數量級，早在六十多年前 Verwey 即提出電荷有序的現象來解釋此種相變，因此我們常稱上述的相變為 Verwey 相變。雖然經過多年來的研究，目前我們對於 Verwey 相變的由來及其電子態並未完全了解<sup>[1]</sup>。另外對於

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  的導電機制及其表面的原子結構，物理學家並無共識。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的費米能階附近 B 位置  $\text{Fe}^{2+}$  自旋向下的導電電子決定  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的導電性質，根據泛函密度理論並利用局部電荷密度近似(Local Density Approximation, LDA)的計算預測， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為半金屬而且其費米能階附近電子為 B 位置的  $\text{Fe}^{2+}$ ，而且全部自旋向下<sup>[3]</sup>，即導電電子的自旋極化是為 100%，然而目前並無任何一個直接的能譜實驗證據支持 LDA 的計算。

本文介紹如何應用尖端同步輻射能譜學研究磁性材料的方法，研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (100)薄膜的電子結構，並討論費米能階附近導電電子的自旋極化是否為 100%？主要介紹電子自旋解析光電子發射及軟 X 光吸收的磁圓偏振二向性等能譜學原理與實驗方法，因篇幅有限有關詳細儀器設備及研究實例，請參閱參考文獻<sup>[4]</sup>。然後討論如何利用用分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy, MBE)的方式成長  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (100)薄膜，並解釋電子自旋解析光電子發射、軟 X 光吸收的磁圓偏振二向性等能譜實驗結果。

## 二、尖端同步輻射能譜研究方法

磁性現象的基礎物理研究及未來的自旋電子學，可能將今日的半導體工業帶入另一個新的紀元，欲研究磁性材料的基礎物理現象，全賴於對其原子排列及電子結構的充分了解。光電子發射能譜學與軟 X 光吸收能譜學是兩種研究電子結構的有效而且互補的方法，光電子發射能譜實驗是一直接探討物質電子結構中佔有態(occupied electronic

states)的研究方法，相對地，藉由軟 X 光吸收能譜學我們可以得到很多關於電子結構中的未佔有態的訊息。近年來同步輻射光源技術已相當進步、成熟，第三代同步輻射光源設施提供高亮度且偏振性可調整的光源，配合先進的電子能譜技術，尖端同步輻射能譜研究方法陸續地被研發成功，例如電子自旋解析光電子發射與軟 X 光吸收的磁圓偏振二向性等能譜實驗技術。

### 1. 電子自旋解析光電子發射能譜學<sup>[5]</sup>

#### A. 光電子發射原理簡介

光電子發射(photoemission)是物質被光照射後激發出光電子的現象，光電子的能量、動量及自旋方向反應出物質的電子能態，光電子發射能譜學研究係測量光電子的強度對其能量、動量的分佈，進而探討物質的電子結構<sup>[6]</sup>，光電子的能量分佈曲線(Energy Distribution Curve, EDC) 的尖峰位置即是電子能帶在動量空間裡某一點的能量。嚴格地說，光電子發射是一個複雜的多體作用現象，如果我們將物質視為一 N 個電子的系統，光電子發射的過程將 N 個電子的系統激發至(N-1)個電子的系統和一個光電子。一個完整的光電子發射理論必須包含光電子的激發過程及物質對光電子的激發後所留下的電洞之反應，實際上我們常用二極近似和單一電子的觀點來描述光電子發射現象，光電子發射微分截面效率正比於

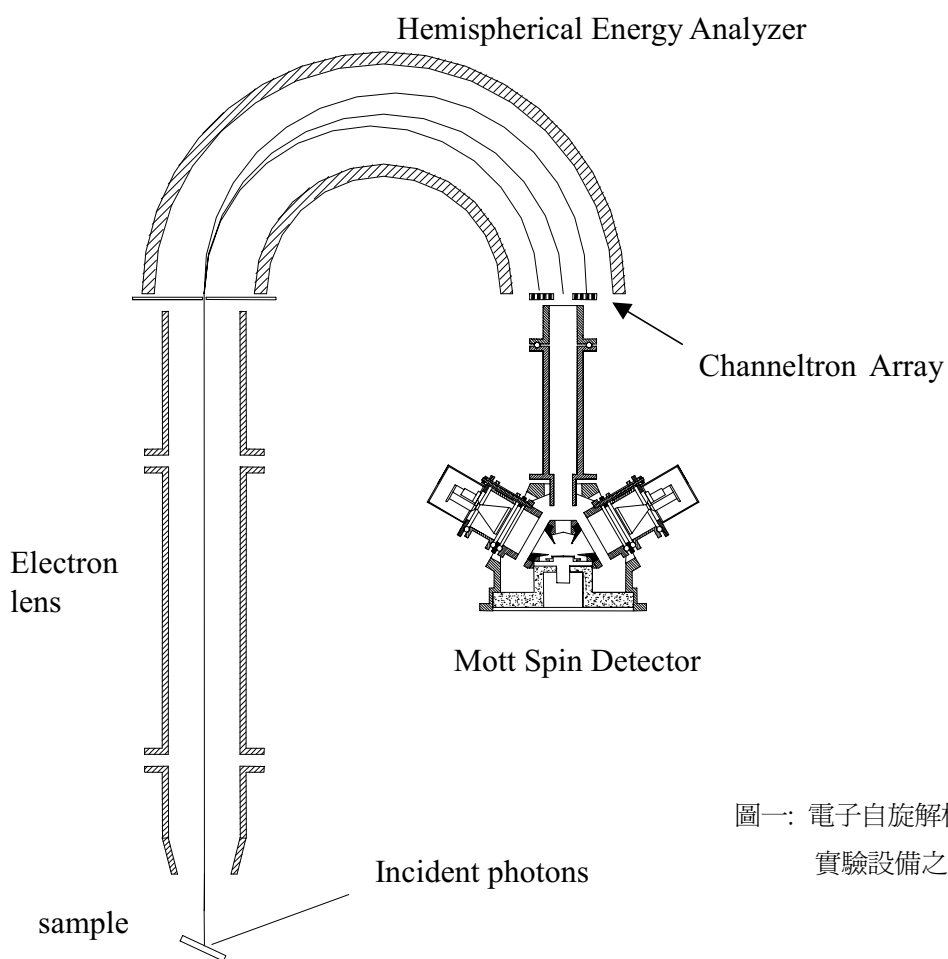
$$\sum_{i,j} \left| \langle \Psi_f | A \cdot P | \Psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (1)$$

在(1)式中我們用 Dirac 表示法，將光與物質作用之前與之後的量子態分別寫為  $|\Psi_i\rangle$  與  $|\Psi_f\rangle$ ， $\mathbf{A}$  與  $\mathbf{P}$  分別表示光的  $\mathbf{A}$  向量及電子的動量， $E_i$ 、 $E_f$  與  $h\nu$  分別是起始狀態、最終狀態與光子的能量， $\delta$  函數的出現滿足能量守恒的要求，即  $h\nu = E_f - E_i$ ，光電子的強度決定於所謂的矩陣元素(matrix element)  $\langle \Psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \Psi_i \rangle$  的大小，其中  $\mathbf{A}$  隱含著入射光的偏振性，我們假設量子態  $|\Psi_i\rangle$  與  $|\Psi_f\rangle$  的主量子數、角動量子數及磁量子數分別為  $n, l, m$  和  $n', l', m'$ ，角動量守恒致使光電子發射現象只在  $\Delta l = l' - l$  為  $\pm 1$  的條件下發生，若物質被線性偏

振光激發， $\Delta m = m' - m$  必須是 0 時光電子才會被激發，若激發光源為圓偏振光， $\Delta m = m' - m$  必須是  $\pm 1$ 。另外，如果將最終狀態  $|\Psi_f\rangle$  簡化為電子平面波，再藉由光電子的動能和動量等物理量的量測，我們即可得到物質起始狀態  $|\Psi_i\rangle$  的訊息，進而了解物質的電子結構。對於磁性材料，我們必須利用電子自旋解析的能譜技術來測得光電子的自旋方向，然後得到磁性材料的自旋解析電子結構。

#### B. 光電子發射實驗裝置

一個完整的光電子發射實驗裝置包含光源、實



圖一：電子自旋解析能譜實驗設備之示意圖。

驗樣品、電子能量分析儀、電子自旋極化偵測儀及數據擷取之電子系統，圖一是台灣同步輻射研究中心研製的電子自旋解析能譜實驗設備之示意圖。第三代同步輻射設施及先進的光束線技術提供偏振性可調整的高亮度光源，有關柱面分光儀及光束線的介紹，請參閱參考文獻<sup>[7]</sup>，若光束線的光學原件在同步輻射儲存環內的電子軌道平面上截取光，被截取的光具有高度的線偏振性，若同步輻射源在電子軌道平面上方或下方被截取，我們將得到圓偏振的光，另外，利用局部的電子軌道向上或向下偏轉，在平均電子軌道平面上之光學原件亦可截取圓偏振光。更值一提的是相位可調整的聚頻磁鐵可產生高亮度而且偏振性可調整的同步輻射光，台灣同步輻射研究中心及其他第三代同步輻射光源設施已陸續成功地研發橢圓偏振聚頻磁鐵(Elliptically Polarized Undulator, EPU)，藉由改變聚頻磁鐵的相位，EPU 光束線可產生高亮度而且偏振性可調整（水平線偏振、垂直線偏振或圓偏振）的同步輻射光。

樣品受光激發後所發射出光電子的動能通常呈一連續分佈，為了測得光電子能譜，一般常用電子透鏡將光電子聚至電子能量分析儀，電子能量分析儀篩選某些特定動能範圍的電子，藉由掃描電子能量分析儀的能量窗口即可測得光電子的能量分佈曲線。一個半球形的電子能量分析儀的基本結構為兩個同心的半球殼、入口狹縫及電子偵測系統。電子穿過入口狹縫後，在選定內、外半球殼及入口狹縫的電位下，僅某些具有特定動能範圍的電子才會被偏轉至分析儀的出口平面。動能愈大的電子，其偏轉半徑愈大。如果在分析儀的出口平面上放置一個狹縫和電子倍增器，即是一個單頻道式的電子

能量分析儀。為了提高分析儀的效率，通常在出口平面上放置一個多頻道電子放大板(microchannel plate)或一個電子倍增器陣列，以達到多頻道式的偵測效果。在圖一所示的裝置中，分析儀出口平面的中心為一狹縫，其後接一組電子透鏡及一個電子自旋極化偵測器。在狹縫的兩側各置一個電子倍增器陣列供多頻道式的偵測使用，這種裝置可同時測量一般光電子發射能譜及電子自旋解析光電子發射能譜。

### C. 電子自旋極化性之量測

自旋解析光電子發射實驗除了測量光電子的動能和動量外，必須測量光電子的自旋極化。電子的自旋極化  $\mathbf{P}$  是一向量，其投影在某一軸上，例如  $X$  軸，之分量的定義為

$$P_x = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \quad (2)$$

其中  $N_{\uparrow}$  與  $N_{\downarrow}$  分別是電子自旋方向在  $X$  軸上之投影為向上或向下的電子數目。在實驗上並不容易測量電子自旋極化，大家所熟知的 Stern-Gerlach 實驗並不適用於電子自旋極化之量測，在 Stern-Gerlach 裝置中，不同自旋方向的中性原子束受到不均勻磁場的作用而分開，很可惜地，因電子帶電而且質量相當輕，作用於電子的 Lorentz 力及測不準原理致使我們無法運用 Stern-Gerlach 裝置來分辨不同自旋方向的電子束。我們通常利用 Mott 散射來測量光電子的自旋極化<sup>[8,9]</sup>。若一能量為 10 ~ 300 KeV 的自旋極化的電子束受到一原子核的散射，因自旋軌道作用，散射角大小相同但位於入射方向兩側的散射截面並不相等，一般定義此左右散

射不對稱  $A$  為

$$A = (I_R - I_L) / (I_R + I_L) \quad (3)$$

其中  $I_L$  與  $I_R$  分別是左右兩邊的散射強度。根據 Mott 散射原理此左右散射不對稱與入射電子的自旋極化成正比，即  $A = PS$ ，其中  $S$  為一比例常數，一般稱為 Sherman 函數，它決定於散射能量、角度和散射靶，通常  $S$  值的範圍為  $0.05 \sim 0.2$ 。電子束在能量選定後，穿過分析儀的出口狹縫，再藉由電子透鏡將電子加速並聚在散射靶上，然後散射電子被聚至左右兩個電子倍增器，藉由測量左右兩個電子倍增器的不對稱即可得到與散射平面垂直的電子自旋極化分量。此電子自旋極化偵測器具有兩對電子倍增器，分別置於兩個互相垂直的散射平面上，因此我們可以同時測量與行進方向垂直的而且互相垂直的兩個電子自旋極化分量。

## 2. 軟 X 光吸收的磁圓偏振二向性

### A. 軟 X 吸收光能譜學

除了自旋解析光電子發射能譜外，軟 X 光吸收能譜的磁圓及磁線偏振二向性也是探討物質磁性的有效工具，光電子發射能譜是研究物質電子結構的佔有態部份，而吸收能譜則是研究物質電子結構的未佔有態部份。若 X 光的能量略大於物質某一核層能階，如  $2p$ ，物質受到軟 X 光照射後，X 光會將此核層電子激發至費米能階上空的能帶，也就是

$$h\nu + 2p^6 3d^n \longrightarrow 2p^5 3d^{n+1} \quad (4)$$

其中我們假設光的能量為  $h\nu$ ，物質的  $n$  個價電子所構成的能帶為  $3d^n$ 。因此如果我們測量 X 光被物質吸收的強度對 X 光能量的關係即得吸收能譜。吸收能譜反應出空價電子能態的能量、軌道及自旋等相關訊息，而且包含  $3d$  價電子間的互相作用，如庫倫作用及交換作用，以及核層電子與價電子互相作用等，有關軟 X 光吸收能譜學的介紹及最近發展請參閱參考文獻<sup>[7,10]</sup>。最直接的 X 光吸收能譜實驗方法是測量 X 光被物質吸收後，穿透光的強度對能量的關係。但穿透式的吸收測量僅限於較薄的薄膜長在特殊的基底材料上。除了測量穿透光外，我們亦可測量 Auger 電子、所有的二次電子及螢光等。對於  $3d$  過渡金屬來說，它們探測深度大略為  $20\text{\AA}$ 、 $40\text{\AA}$  及  $1000\text{\AA}$ 。我們可以運用這三種測量方法的探測深度不同的特性，進行表面敏感或塊材敏感的 X 光吸收測量。特別值得強調的是二次電子的總和測量是最簡單的方法，通常我們用一個電流計測量離開樣品電子流的大小，再配合 X 光子能量的調變即可量得 X 光吸收能譜。

### B. 軟 X 光吸收的磁圓偏振二向性

當圓偏振 X 光被磁性物質吸收時，在某些情況下其右旋光與左旋光的吸收截面效率不相等，此吸收差異即為 X 光吸收的磁圓偏振二向性。早在二十五年前 Erskine 及 Stern 就提出 X 光吸收的磁圓偏振二向性的理論預測<sup>[11]</sup>，但直至 1989 年第一個成功的軟 X 光磁圓偏振二向性才在美國 Brookhaven 國家實驗室國家同步光源的「龍」光束線測得<sup>[12]</sup>。以下是利用光吸收的二極近似來簡單地描述磁圓偏振二向性，假設磁性物質是一  $3d$  過

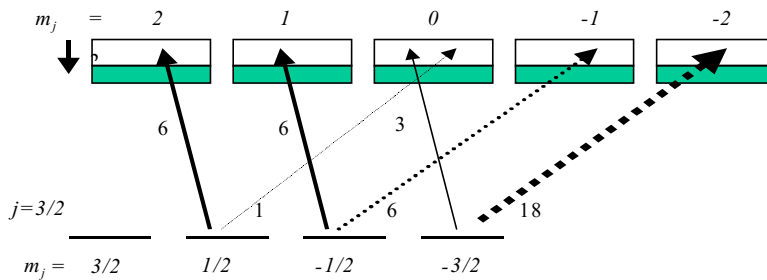
渡金屬元素而且其未佔有態全部是自旋向下，在二極近似下物質  $2p$  軌道受到左、右旋圓偏振光激發至  $3d$  空軌道時，其與角度有關吸收截面可簡化為

$$\left| \langle 2p^5 3d^{n+1} | x \pm iy | 2p^6 3d^n \rangle \right|^2 \quad (5)$$

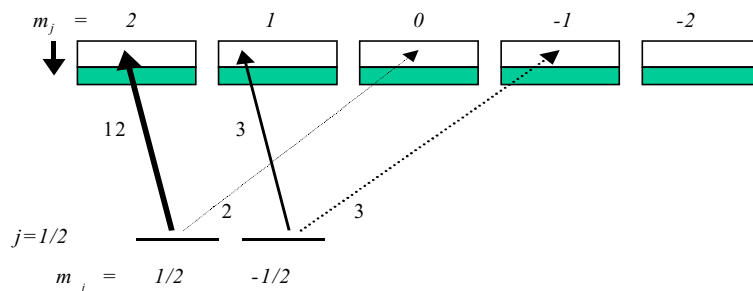
其中  $(x+iy)$ 、 $(x-iy)$  係左、右旋圓偏振光的  $A$  向量。經過簡單的量子力學的計算及運用選擇定則  $\Delta m_l = \pm 1$ ，我們可以求得此假設磁性物質對左、右旋圓偏振光的相對吸收截面。 $2p_{3/2}$  能態中  $m_j = 1/2$ 、 $-1/2$  及  $-3/2$  及被左旋圓偏振光激發至  $3d$  的自旋向下  $m_l = 2$ 、 $1$ 、 $0$  能態的相對截面比為  $6:6:3$ ，如圖二之實線所示。相對地，如果物質  $2p_{3/2}$  軌道受右旋光激

旋圓偏振光激發至  $3d$  的 ( $L_3$  吸收) 截面比為  $(6+6+3) : (1+6+18) = 15:25$ ，用同樣的近似方法，亦可得到  $2p_{1/2}$  能態被左旋圓偏振光與右旋圓偏振光激發至  $3d$  ( $L_2$  吸收) 截面比為  $15:5$ ，因此  $L_3$  與  $L_2$  的 MCD 比為  $-1:1$ 。因為上述的簡單模型並未考慮  $3d$  電子的能帶效應、自旋軌道作用及多體效應，此模型無法定量地解釋 MCD 能譜。

軟 X 光磁圓偏振二向性是研究鐵磁性材料犀利且深富潛力的能譜學方法，此能譜學方法具有元素解析及軌道磁矩量測兩項獨特功能。我們可以利用獨特元素解析的功能，測量多元素磁性材料中某一材料的磁滯曲線。例如在  $Fe/Cu/Co$  三層磁性薄膜中  $Fe$  與  $Co$  的個別磁滯曲線，已被軟 X 光吸收能譜的 MCD 實驗技術很成功地測得<sup>[13]</sup>，而且它



圖二：磁性物質對圓偏振光的相對吸收截面，實線表示物質受左旋光激發後之躍遷 ( $\Delta m_l = 1$ )，虛線表示物質受右旋光激發後之躍遷 ( $\Delta m_l = -1$ )。



發，則  $\Delta m_l = -1$ ，而  $2p_{3/2}$  能態中  $m_j = 1/2$ 、 $-1/2$  及  $-3/2$  被右旋圓偏振光激發至自旋向下  $3d$  能態  $m_l = 0$ 、 $-1$ 、 $-2$  的截面相對比為  $1:6:18$ ，如圖二之虛線所示。因此我們可得  $2p_{3/2}$  能態被左旋圓偏振光與右

們的磁滯曲線總合與試樣振動的磁強計 (VSM) 所測得  $Fe/Cu/Co$  三層磁膜之磁滯曲線一致。數年前許多研究 MCD 理論的科學家提出 MCD 的總合定則<sup>[14]</sup>，此定則描述 MCD 訊號與物質基態的自旋

磁矩和軌道磁矩的關係如下，

$$\frac{\int_{edge} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{\int_{edge} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0) d\omega} = \frac{1}{2} \frac{c(c+1) - l(l+1) - 2 \langle L_z \rangle}{l(l+1)} \frac{\langle L_z \rangle}{n_h} \quad (6)$$

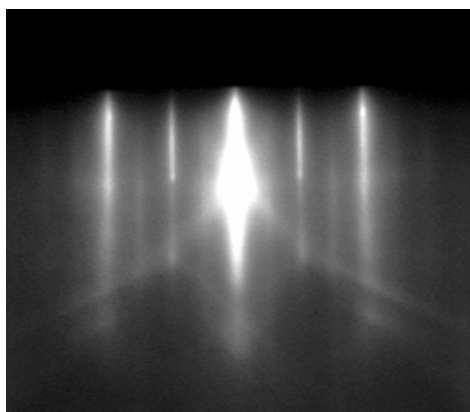
$$\frac{3 \int_{L_3-edge} (\mu^+ - \mu^-) d\omega - 2 \int_{L_2-edge} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{2 \int_{edge} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0) d\omega} = \frac{\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle}{n_h} \quad (7)$$

其中  $\mu^+$ 、 $\mu^-$  及  $\mu^0$  分別是樣品的磁矩與光子角動量平行、反平行及垂直的吸收係數， $c$  及  $l$  分別是核層能態及價電子能態的角動量， $L_z$ 、 $S_z$  及  $T_z$  分別是軌道磁矩、自旋磁矩及磁二極，而  $n_h$  則是樣品原子價電子層裡電洞的數目。簡單地說，即是藉由分析 MCD 訊號積分值及光吸收的積分值，我們可以推

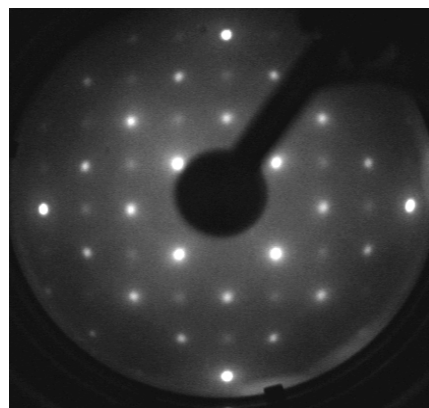
軌道耦合分量的吸收邊緣(如  $L_3$  與  $L_2$  的吸收邊緣)之積分值的差異，同樣地，我們也可以推測出自旋磁矩的大小。最近精準的 MCD 測量的結果<sup>[15]</sup>，證明 MCD 的總合定則適用於 Fe 及 Co 等過渡金屬元素。

### 三 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 是否為半金屬磁性材料？

藉由 MBE 的方式，我們可以成長  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜，將 Fe 金屬鍍在溫度 500K 的  $\text{MgO}(100)$  基座上，同時在基座附近放入  $10^{-6}$  torr 左右的氧氣，促使 Fe 氧化成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。核層光電子發射、軟 X 光吸收、反射式高能電子繞射(RHEED)及低能電子繞射(LEED)，皆證明上述方法所長出的鐵氧化物形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。圖三是 150ML  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  長在  $\text{MgO}(100)$  上的反射式高能電子繞射及低能電子繞射的結果，此繞射結果顯示  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面形成  $C(2 \times 2)$  的”重結



**RHEED, 20KeV**



**LEED, 96 eV**

圖三. 150ML  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  長在  $\text{MgO}(100)$  上的反射式高能電子繞射(RHEED 及低能電子繞射(LEED)的結果

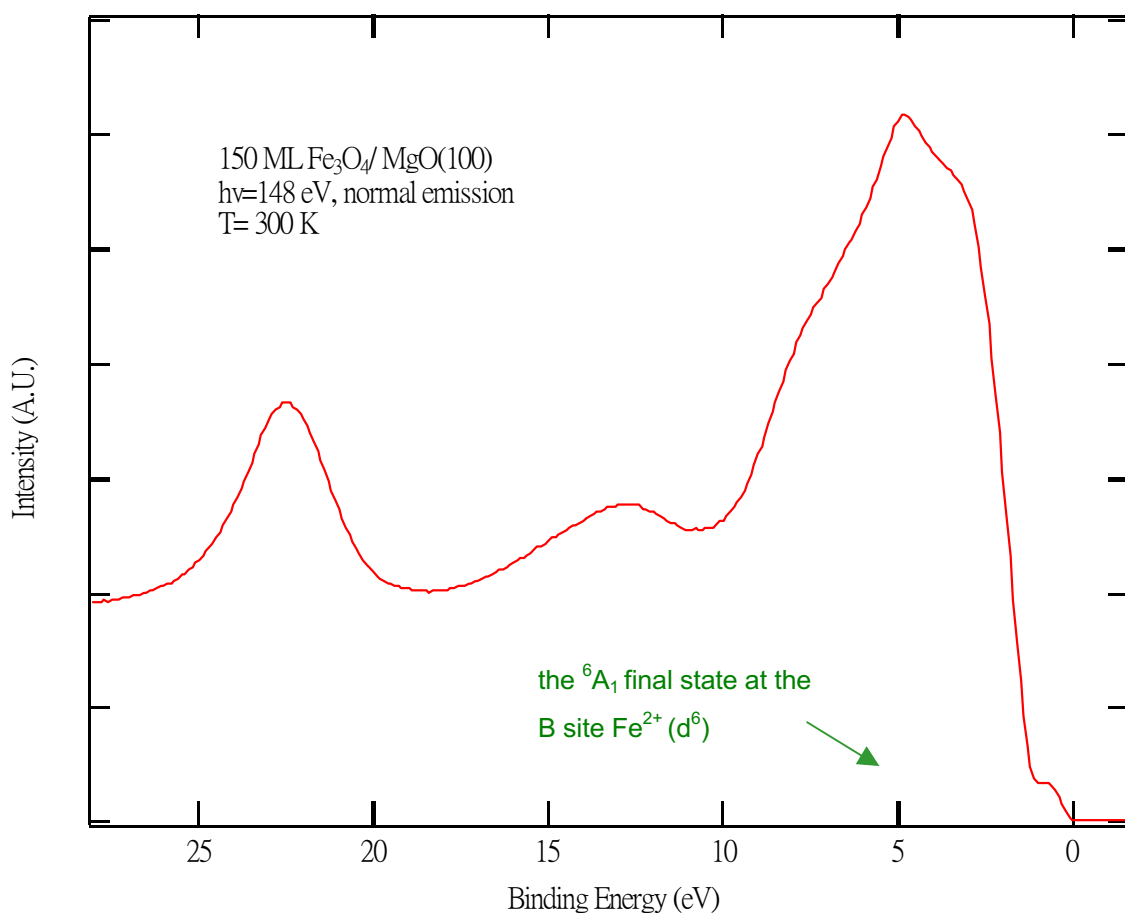
測出軌道磁矩的大小，如果分析 MCD 訊號在不同

構”(reconstruction)，至於此重結構的原因，目前

仍未有一個定論。

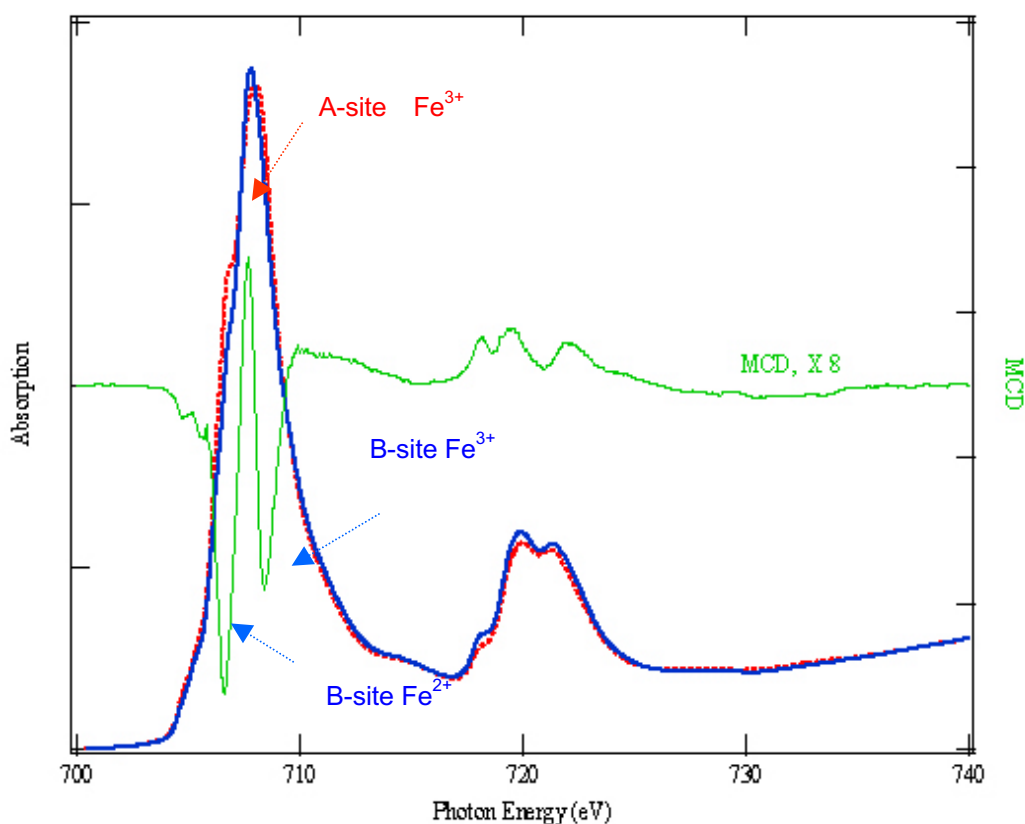
電子自旋解析的能譜技術是測磁性材料的電子結構的有效方法，我們可以藉由此實驗方法測量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  費米能階附近電子的自旋方向，然後研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是否為半金屬磁性材料？圖四是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的光電子發射能譜，在費米能階附近微小的光電子強度主要是源自 B 位置  $\text{Fe}^{2+}$  自旋向下的電子，經過光激發後，此態具有  ${}^6\text{A}_1$  的對稱性。根據 LDA 的計算，費米能階附近全部是自旋向下的電子，我們若測量此處光電子的自旋極化，其值應為 100%。我們可利用上述電子自旋解析光電發射的能譜研

究方法檢驗  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的半金屬性質，在討論光電子的自旋極化測量之前，必須先確定  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性性質，利用軟 X 光吸收能譜及其磁圓二向性我們可以研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性性質，圖五是具有不同磁矩方向的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜對圓偏極化軟 X 光的吸收能譜，此圖顯示  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $2\text{P}_{3/2}$  及  $2\text{P}_{1/2}$  能階分別受到能量 707eV 及 720eV 光子的激發而產生的吸收能譜。當入射光的旋光性固定時，具有不同磁矩方向的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  對左、右圓偏振光的吸收截面不同，在此兩種條件下的吸收差異即是磁圓二向性。從  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 MCD 能譜 我們可以很清楚地證明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有 B



圖四:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的光電子發射能譜





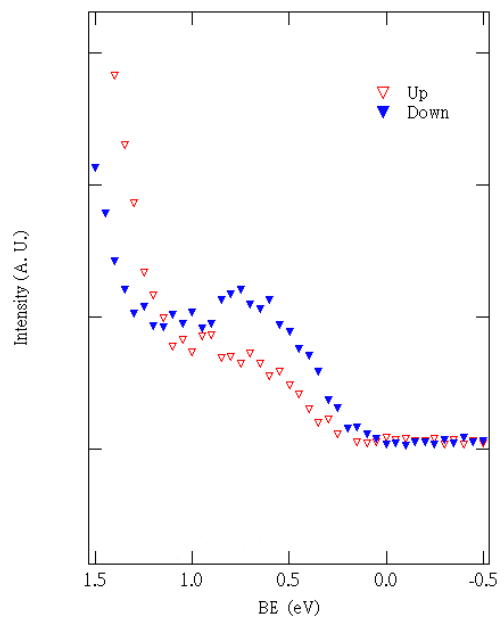
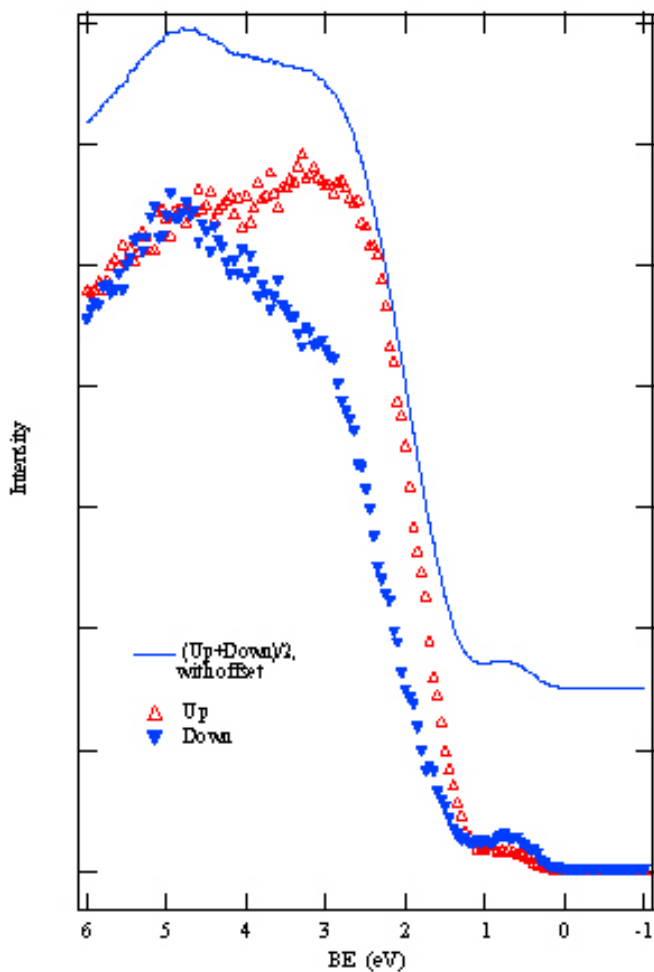
圖五：具有不同磁矩方向的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜對圓偏極化軟X光的吸收能譜及其磁圓二向性

位置的  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  和 A 位置的  $\text{Fe}^{3+}$ ，而且 A 位置的磁矩與 B 位置的磁矩呈反平行耦合，圖四的結果展現 MCD 解析不同元素或不同化學態磁性性質之獨特的功能。

圖六是費米能階附近自旋解析光電發射能譜，實驗結果很清楚地告訴我們在費米能譜 1eV 以內具有  $^6\text{A}_1$  對稱的光激發態並不是全部向下，其自旋極化約為-30%。LDA 計算結果與此實驗結果抵觸，電子自旋極化的測量值遠低於 LDA 預測值，在討論自旋解析光電子發射的實驗結果是否支持  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為半金屬材料的預測之前，我們必須釐清光電子發射能譜方法探測深度的疑慮。由於

$\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  具有極性表面(polar surface)，其表面的原子結構必須再重組，目前  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面結構仍是一個未揭曉的謎，表面的平均磁矩很可能與塊材的平均磁矩不同，而上述光電子發射能譜方法僅測量  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  表面附近約 5 ~10 原子層深的巨觀現象，因此我們必須修正上述的測量值。數年前 van der Laan 及 Thole 曾提出一總和定則，描述磁性的物質中平均自旋磁矩與自旋解析光電子能譜積分值的關係如下<sup>[17]</sup>

$$\frac{\int(\uparrow - \downarrow)}{\int(\uparrow + \downarrow)} = \frac{2\langle S_z \rangle}{\langle n \rangle} \quad (8)$$



圖六:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜自旋解析光電子發射的實驗結果，上圖是費米能階附局部放大能譜，摘錄自參考文獻[16]。

其中  $I_{\uparrow}$  與  $I_{\downarrow}$  分別表示自旋向上或向下的光電子強度，而  $\langle S_z \rangle$  與  $\langle n \rangle$  則是平均自旋磁矩與平均 d 電子數目。藉由較大範圍的自旋解析能譜結果，並扣除非強性散射所產生能譜背景強度以及氧的貢獻，我們得到  $\langle S_z \rangle$  為  $1.1 \mu_B$ ，為預期平均自旋磁矩  $2\mu_B$  的 55%。為了與 LDA 的結果比較，我們必須修正費米能階附近電子自旋極化的測量值為  $30\%/0.55$  即 55%，仍與 100% 差距甚遠，因此我們的實驗結果並不支持  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為半金屬的預測。

#### 四、未來展望

我們在以上短短的篇幅裡，簡單地介紹自旋

解析光電子能譜和軟 X 光吸收的磁圓偏振及磁線偏振二向性等尖端同步輻射能譜學研究方法在磁性材料的應用。光電子能譜探測物質電子結構的佔有態，而光吸收能譜研究未佔有態，組合這兩大類型的研究方法是目前利用同步輻射能譜學研究磁性材料的趨勢，再配合顯微術、X-光散射及中子散射等實驗方法，固態物理學及材料學等領域的科學家將可以仔細而且深入地探討磁性材料的物理現象及它們的應用潛力。未來磁性物理的研究將是以研究新材料的電子結構及磁性性質為主要趨勢，例如過渡金屬氧化物的電子強相關性及磁性現象的關係和奈米材料的磁性，皆是目前相當熱門的題

材。除了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  來外,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{CrO}_2$  及  $\text{EuO}$  等皆是材料, 未來得研究的材料。

#### 誌謝

筆者感謝 L. H. Tjeng 及 A.D. Rata 分享未發表的研究成果, 以及同步輻射研究中心主任陳建德博士和副主任梁耕三博士的指導與支持。

#### 參考文獻

1. A recent extensive review on the subject is M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
2. G. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
3. V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **54**, 4387 (1996).
4. 黃迪靖, 科儀新知 第 **22** 卷, 第 1 期, 6 (2000).
5. P. D. Johnson, *Reports on Progress in Physics*, **60**, 1217 (1997).
6. See, for example, S. Hüfner, in *Photoelectron Spectroscopy*, edited by M. Cardona, Springer Series in Solid-State Science (Springer, Berlin, 1995).
7. 陳建德, 科儀新知 第 **19** 卷, 第 2 期, 97 (1997)
8. N. F. Mott, *Proc. R. Soc. London Ser A* **124**, 425 (1929); **135**, 429 (1932).
9. T. J. Gay and F. B. Dunning, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1635 (1992); Di-Jing Huang, Jaeyong Lee, Jih-Shin Suen, G. A. Mulhollan, and J. L. Erskine, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 3474 (1993).
10. F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **67**, 529 (1994).

11. J. L. Erskine and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **12**, 5016 (1975).
12. C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, *Phys. Rev. B* **42**, 7262 (1990).
13. C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin and G. Meigs, A. Chaiken, G. A. Prinz, and G. H. Ho, *Phys. Rev. B* **48**, 642 (1993).
14. B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992); Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
15. C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
16. D. J. Huang et al., to be published.
17. G. van der Laan and B. T. Thole, *Phys. Rev. B* **43**, 210 (1993).