

脉冲激光沉积法制备的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 稀磁半导体的结构和磁性研究*

翁卫祥 闫文盛[†] 孙治湖 姚 涛 郭玉献 王 峰 韦世强 张国斌 徐彭寿[‡]

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2007 年 12 月 7 日收到 2008 年 1 月 14 日收到修改稿)

利用脉冲激光沉积方法制备出了具有室温铁磁性的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.02, 0.05$) 稀磁半导体. X 射线衍射(XRD)结果表明 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 的晶体结构为 NaCl 结构, 并且在 Fe 含量较高的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 中出现了少量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 物相. X 射线吸收近边结构谱(XANES)和 X 射线光电子能谱(XPS)进一步表明了掺杂的 Fe 原子替代 NiO 晶格中 Ni 原子, 并且样品中不存在能够诱导室温磁性的第二相. 这些研究结果表明 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 的室温铁磁性是本征的.

关键词: $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, XANES, 脉冲激光沉积方法

PACC: 6110, 7550P, 7280E

1. 引 言

稀磁半导体(DMS)是由磁性过渡族金属离子部分替代半导体中非磁性阳离子所形成的一类具有铁磁性的新型半导体材料. 因其在自旋电子学器件中有着广泛的应用前景而成为物理学家和材料学家的研究热点^[1-4]. 考虑到自旋电子学器件通常是在高于室温的环境条件下工作. 因此, 寻找和制备出具有高居里温度的稀磁半导体成为人们的追求目标.

自 Ditel 等人^[5]利用平均场理论预言了在具有宽禁带的氧化物半导体中通过掺入磁性离子后有望制备出室温磁性的稀磁半导体以来, 人们已在抗磁(diamagnetic)的 TiO_2 , ZnO , SnO_2 和 In_2O_3 等氧化物中, 通过掺杂过渡金属, 实现了室温铁磁性^[6-10]. 然而, 这些氧化物稀磁半导体大多不是立方对称性, 利用其制备出的自旋电子学器件很难与现有的 Si 基微电子器件相集成^[11]. 另外, Song 等人的研究结果也表明, 氧化物稀磁半导体的磁学性质对衬底也有一定的依赖性^[12]. 因此, 若在当前被广泛使用的 Si 衬底上制备出具有立方对称性的室温稀磁半导体, 将有助于自旋电子学器件与微电子器件相结合. 最

近, Wang 等^[13]通过溶胶-凝胶法制备出了以反铁磁材料 NiO 为基体的一种新型的具有立方对称性和室温铁磁性的 $\text{Fe}:\text{NiO}$ 稀磁半导体. 而这类以反铁磁材料为基体的稀磁半导体尚处于初期研究阶段, 人们还不清楚其室温铁磁性是本征的还是来源于与掺杂元素相关的第二相. 在实际应用中, 人们需要的是具有本征铁磁性的稀磁半导体. 因此, 明确 $\text{Fe}:\text{NiO}$ 的铁磁性是否为本征的对其将来在自旋电子学器件中的应用是至关重要的.

本文采用脉冲激光沉积(PLD)方法在 Si 衬底上制备出了具有室温铁磁性的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.0, 0.02, 0.05$) 薄膜. 利用 XPS, XANES 技术研究了其局域结构和电子结构, 并讨论了其具有室温铁磁性的机理.

2. 实 验

利用 PLD 方法在 Si(100)衬底上制备出了膜厚约为 350nm 的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05$) 薄膜样品. 实验用的靶材是将 Fe 粉末(3N)和 NiO 粉末(3N)按一定的摩尔数之比混合压制烧结得到的. 激光光源采用的是波长为 248 nm 的 KrF 激光, 脉冲频

* 国家自然科学基金(批准号:10605024, 10404023, 10635060)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ywsh2000@ustc.edu.cn

[‡] E-mail: psxu@ustc.edu.cn

率 5 Hz. 激光光束聚焦后以 45° 角入射到靶上, 激光能量 200 mJ, 靶和衬底之间的距离为 50 mm. 沉积时本底真空度好于 4.0×10^{-4} Pa, 衬底温度为 650°C .

样品的 XRD 谱是在 BDX-200 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上获得的, 使用了 Cu 靶的 K 激发 (波长为 1.54 \AA), 工作电压为 40 kV, 电流为 100 mA. 利用 ESCALAB MKII 型电子能谱仪测量了 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 薄膜的光电子能谱 (XPS), 激发源是 AlK_α 线; 在室温下利用 MicroMag2900 型交变梯度磁强计 (AGM) 测量这些薄膜的磁性, 所加的磁场平行于样品表面, 磁场区间为 $-14 \text{ kOe} \sim 14 \text{ kOe}$ ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$).

样品的 Fe 和 Ni 的 K 边的近边吸收谱 (XANES) 是在国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7C 实验站和北京国家同步辐射实验室 (BSRF) 的 1W1B 光束线的 XAFS 实验站上, 利用荧光模式采集的. NSRL 的储存环能量和最大束流强度分别为 0.8 GeV 和 300 mA, 超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6 T; BSRF 的储存环能量和最大束流强度分别为 2.2 GeV 和 80 mA. 两条光束线的单色器均为 $\text{Si}(111)$ 平面双晶.

3. 结果和讨论

图 1 是 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.0, 0.02, 0.05$) 薄膜的 XRD 谱. 很显然, 除了来自于 Si 衬底的衍射峰外, 在 NiO 薄膜中只出现了 (111) (200) 和 (220) 三个晶面的衍射峰. 这表明利用 PLD 方法在 Si 衬底上制备出的具有 NaCl 型晶体结构的 NiO 薄膜不具有优先取向生长方向. 这主要是归因于 NiO 与 Si 衬底之间具有较大的晶格失配所致. 在 Fe 含量较低的 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 中, 除了在 2θ 为 37.3° , 43.4° 和 63.0° 处出现了与 NiO 的 (111) (200) 和 (220) 相对应的衍射峰外, 不存在与 Fe 相关的其他物相的衍射峰. 这表明掺 Fe 后制备出的 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 的晶体结构仍具有 NaCl 结构, 并且在该样品中不存在与 Fe 相关的第二相 (在 XRD 的探测精度范围内). 而在 Fe 含量较高的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 中, 除了上述的三个衍射峰外, 在 57.4° 出现了一个对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (112) 晶面的衍射峰. 这表明在 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 中, 出现了与 Fe 相关的第二相. 这与文献 [13] 的报道结果是一致的. 下面我们将集中讨论具有单一物相的 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 样品.

为了进一步明确在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 中, Fe 原子在 NiO 晶格中的占据位置, 我们给出了 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 的 Fe 和 Ni 的 K-edge XANES (图 2). 由图 2 可以知道,

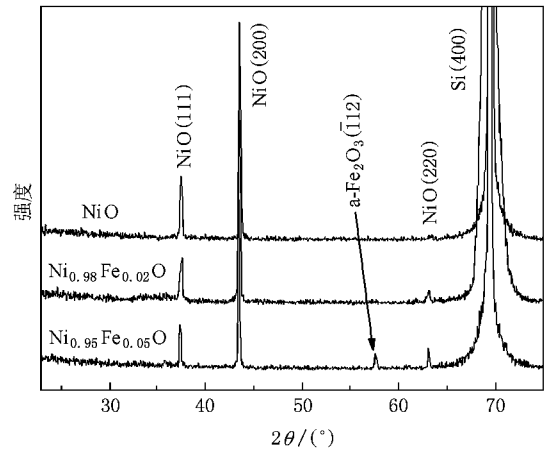


图 1 以 $\text{Si}(100)$ 为衬底用 PLD 方法生长 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 薄膜的 XRD 谱

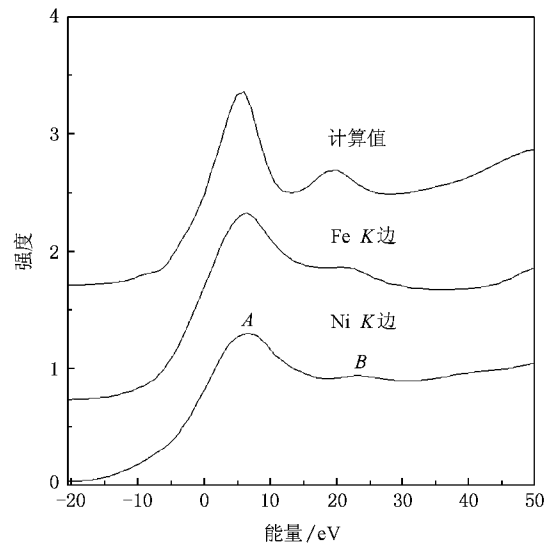


图 2 Fe, Ni 的 K 边近边吸收谱图

在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 的 Ni 原子 K-edge XANES 的边后有 A 和 B 两个特征峰. 这两个特征峰对应的是芯电子 ($1s$ 电子) 到类 p 末态之跃迁. 与之相比, $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 的 Fe 原子的 K-edge XANES 表现出了相类似的谱线形状. 这表明在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 中, 掺杂的 Fe 原子替代了 NiO 晶格中 Ni 原子的位置. 为了证明这个结论, 基于 Fe 原子替代 NiO 中 Ni 原子的构型, 我们利用 FeFF8.2^[14] 计算了 Fe 原子的理论 XANES 谱. 在计算交换作用势时, 采用了 Hedin-Lundqvist 模型, 并且其实部与虚部分别添加了 0.6 eV 的常数项. 另外, 在计算中计入了末态效应. 考虑到计算谱的收敛性, 采用的团簇包含了 123 个原子. 根据 Fe 与 Ni 原子之比 (1:49), 平均地来讲在 123 个原子组成的团簇

中(含有 68 个 O 原子)有两个 Fe 原子替代了 Ni 原子.为了考虑成分无序的影响,我们以一个 Fe 原子为中心原子,而另一个 Fe 原子逐次替代距中心原子不同距离上的 Ni 壳层上的 Ni 原子而构造出一系列的初始构型.然后平均由这些构型计算出的理论 XANES,获得了如图 2 中所示的考虑了成分无序的理论 XANES 谱.很显然,由图 3 可以知道理论计算谱很好地重构出了 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 的 Fe 原子的 K-edge XANES 的主要特征峰(A 和 B 峰).这表明在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 中掺杂的 Fe 原子替代了 NiO 中的 Ni 原子.

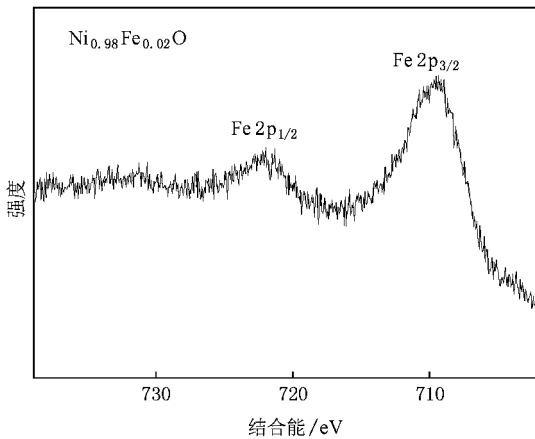


图 3 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 薄膜中 Fe 2p 芯能级的 XPS 谱

图 3 是 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 样品的 Fe 2p 光电子能谱(XPS).在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 的 XPS 谱中,出现了两个明显特征峰(709.6 eV 和 722.5 eV),其分别对应于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}.这表明在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 中,替代了 Ni 原子的 Fe 原子是以 +2 价存在.另外,在 XPS 谱中,即没有观察到与 Fe⁰相对应的特征峰(金属 Fe2p 的结合能 p_{3/2} ~ 706 eV, p_{1/2} ~ 719 eV^[15]),也没有看到 Fe₂O₃ 特有的震激(shake-up)峰(719 eV)^[16].这表明在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 中不存在与 Fe 相关的第二相.这与前面的 XRD 结果相一致.

图 4 显示了已经扣除了来自于 Si 衬底的反铁磁贡献的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.02, 0.05$) 样品在室温下的 $M-H$ 曲线.众所周知,未掺杂的 NiO 样品,在室温下是反铁磁性^[17](在图中没有显示).然而,掺 Fe 之后, $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 和 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品均呈现完好的磁滞回线.这表明 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 和 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品都具有室温铁磁性. $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 样品和 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品的饱和磁化强度(分别约为 0.32 $\mu\text{B}/\text{Fe}$ 和 0.25 $\mu\text{B}/\text{Fe}$)显著大于掺到 TiO₂^[8], ZnO^[18,19]等 DMS 体系中

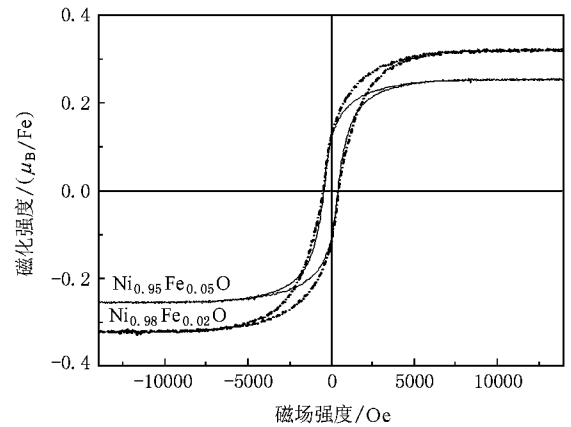


图 4 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 薄膜的室温 $M-H$ 曲线

Fe 原子的饱和磁化强度.这意味着 Fe 掺杂 NiO 体系是一个有希望获得高饱和磁化强度的稀磁半导体材料.

由上面的讨论,可以知道在 $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 中不存在与 Fe 相关的第二相,而在 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品中存在的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 又是反铁磁性的.因此, $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ 和 $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品的铁磁性质是本征的.由于我们掺杂的 Fe 原子浓度较低,传统的 RKKY 理论已不能恰当地解释在 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.02, 0.05$) 样品中观察到的室温铁磁性质,而已成功用于解释具有室温铁磁性的稀磁氧化物(低掺杂、低载流子甚至绝缘体)之磁性起源的 BMP 理论则是一个有效的候选者^[20-22].与磁控溅射等方法相类似,PLD 制备方法也是一个非平衡过程,加之 NiO 是典型的非化学计量氧化物^[23].因此,在制备过程中,很容易在样品中产生缺陷.经 XPS 分析表明,在我们的样品中, Ni 与 O 原子之比例小于化学剂量比(1:1).这意味着 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 样品中存在着 Ni 空位. Lu 等和 Puspharajah 等人也分别利用磁控溅射和喷雾热分解法得到了含有 Ni 空位的 NiO 薄膜^[24,25].根据 BMP 理论,这些在样品中随机分布,并高度局域化的 Ni 空位束缚了与它们邻近的 Fe 离子,产生一种类似于类氢原子的磁极化子,在其有效半径之内, Fe 离子的自旋方向是一致的.在样品的整个尺寸范围内,这些磁极化子之间的相互交叠使样品呈现出宏观的铁磁性.

4. 结 论

脉冲激光沉积方法制备出了不同掺杂浓度的

$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 薄膜材料. 磁性测试结果表明, 所制备的样品均具有室温铁磁性. XRD, XPS 和 XANES 结果进一步表明在 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 中不存在能够诱导室温磁性的第二相, 这意味着样品所具有的室温铁磁性是

本征的, 不是来源于与 Fe 相关的第二相. 结合 XPS 给出的 Ni 与 O 之比例, 我们认为 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 表现出的室温铁磁性是与 Ni 空位与 Fe 离子之间相互作用相关的.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Wolf S A ,Awschalom D D ,Buhrman R A ,Daughton J M ,Molnar S , Roukes M L ,Chitelkanova A Y ,Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Sun Y ,Sun Z H ,Zhu S Y ,Shi T F ,Ye J ,Pan Z Y ,Liu W H ,Wei S Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5471 (in Chinese) [孙 玉、孙治湖、朱三元、史同飞、叶 剑、潘志云、刘文汉、韦世强 2007 物理学报 **56** 5471]
- [4] Wang Z W ,Jie W Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5471 (in Chinese) [王泽温、介万奇 2007 物理学报 **56** 1141]
- [5] Ditel T ,Ohno H ,Matsukure F ,Gibert J ,Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [6] Matsumoto Y ,Murakami M ,Shono T ,Hasegawa T ,Fukumura T , Kawasaki T ,Ahmet T ,Chikyow T ,Koshihara S ,Koinuma H Shono T et al 2001 *Science* **291** 854
- [7] Wang Y ,Sun L ,Han D D ,Liu L F ,Kang J F ,Liu X Y ,Zhang X , Han R Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6651 (in Chinese) [王 漪、孙 雷、韩德栋、刘力锋、康晋锋、刘晓彦、张 兴、韩汝琦 2006 物理学报 **55** 6651]
- [8] Duhalde S ,Rodríguez Torres C E ,Vignolo M F ,Golmar F ,Chillote C ,Cabrera A F ,Sánchez F H 2007 *J. Phys. : Conf. Ser.* **59** 479
- [9] Kuang A L ,Liu X C ,Lu Z L ,Ren S K ,Liu C Y ,Zhang F M ,Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934 (in Chinese) [匡安龙、刘兴、路忠林、任尚坤、刘存业、张凤鸣、都有为 2005 物理学报 **54** 2934]
- [10] Lee H J ,Jeong S Y ,Cho C R ,Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [11] Tiwaria A ,Bhosle V M ,Ramachandran S ,Sudhakar N ,Narayan J , Budak S ,Gupta A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 142511
- [12] Song C ,Zeng F ,Geng K W ,Liu X J ,Pan F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045215
- [13] Wang J F ,Cai J N ,Lin Y H ,Nan C W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 202501
- [14] Ankudinov A L ,Ravel B ,Rehr J J ,Conradson S D 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7565
- [15] Castro V D ,Ciampi S 1995 *Surf. Sci.* **331** 294
- [16] Sun Z Y ,Yuan H Q ,Liu Z ,Han B ,Zhang X 2005 *Adv. Mater.* **17** 2993
- [17] Bartel L C ,Morosin B 1971 *Phys. Rev. B* **3** 1039
- [18] Han S J ,Song J W ,Yang C H ,Park S H ,Park J H ,Jeong Y H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4212
- [19] Wei Z R ,Li J ,Liu C ,Lin L ,Zheng Y B ,Ge S Y ,Zhang H W ,Dong G Y ,Dong J H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5521 (in Chinese) [韦志仁、李 军、刘 超、林 琳、郑一博、葛世艳、张华伟、董国义、窦军红 2006 物理学报 **55** 5521]
- [20] Coey J M ,Venkatesan M ,Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [21] Yan W S ,Sun Z H ,Liu Q H ,Pan Z Y ,Wang J ,Wei S Q 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 062113
- [22] Yan W S ,Sun Z H ,Liu Q H ,Li Z R ,Shi T F ,Wang F ,Qi Z M , Zhang G B ,Wei S Q 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 240509
- [23] Dvid A ,Julius F 1970 *Phys. Rev. B* **2** 3112
- [24] Lu Y M ,Wang W S ,Yang J S 2002 *Surf. Coat. Tech.* **155** 231
- [25] Puspharajah P ,Radhakrishna S ,Arof A K 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 3001

Structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ thin films synthesized by pulsed laser deposition^{*}

Weng Wei-Xiang Yan Wen-Sheng[†] Sun Zhi-Hu Yao Tao Guo Yu-Xian Wang Feng

Wei Shi-Qiang Zhang Guo-Bin Xu Peng-Shou[‡]

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

(Received 7 December 2007 ; revised manuscript received 14 January 2008)

Abstract

Pulsed laser deposition (PLD) method was used to fabricate $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.02, 0.05$) dilute magnetic semiconductor thin films with room temperature ferromagnetism. For the $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ sample with a lower Fe content the crystalline structures of the $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ films are of the NaCl type as determined by X-ray diffraction. For the $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ sample with a higher Fe content some additional weak diffraction peaks corresponding to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase can be observed. From the X-ray absorption near edge structure (XANES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) , it is shown that the doped Fe impurities in $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ are substitutionally incorporated into the NiO host and no secondary phases with room temperature ferromagnetism are found. These results show the intrinsic ferromagnetism of the $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ samples.

Keywords : $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ thin films , XANES , pulsed laser deposition method

PACC : 6110 , 7550P , 7280E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10605024 ,10404023 ,10635060).

[†] Corresponding author. E-mail : ywsh2000@ustc.edu.cn

[‡] E-mail : psxu@ustc.edu.cn