

结构相变对 Fe 掺杂 TiO_2 薄膜室温铁磁性的影响*顾建军¹⁾²⁾³⁾ 孙会元^{1)3)†} 刘力虎¹⁾³⁾ 岂云开¹⁾²⁾ 徐芹¹⁾³⁾

1) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

2) (河北民族师范学院物理系, 承德 067000)

3) (河北省新型薄膜材料重点实验室, 石家庄 050016)

(2011 年 3 月 22 日收到; 2011 年 4 月 12 日收到修改稿)

采用直流磁控溅射方法在玻璃基底上制备了不同 Fe 掺杂浓度的 TiO_2 薄膜, 并对其晶体结构和磁特性进行了研究. 在所有掺杂样品中, 均观察到了室温铁磁性, 磁性源于 Fe 离子与其近邻空间分布的空穴相互作用. 在掺杂量为 7% 的锐钛矿相薄膜中观察到了最大的磁化强度. 随着 Fe 掺杂浓度的进一步增加, TiO_2 的晶体结构逐渐由锐钛矿相向金红石相转变, 并且磁性减弱. 不同结构的 TiO_2 中 Ti—O 键长不同, 导致替代的磁性 Fe 离子与空穴的作用强度发生改变, 进而使其磁性发生变化.

关键词: 稀磁半导体, 结构相变, 铁磁性

PACS: 75.50.Pp, 75.75.-c, 75.70.-i

1 引言

稀磁半导体 (DMS) 由于在自旋电子材料和电子器件等方面具有潜在的应用价值, 越来越受到人们的关注^[1-5]. 二氧化钛 (TiO_2) 作为一种宽带隙半导体材料, 在压电、光电和磁特性方面具有广泛的应用前景, 近些年来成为研究的热点.

2000 年, Dietl 等^[6] 预言了重度掺杂的宽带隙氧化物半导体具有高于室温的铁磁性 (RTFM), 为稀磁半导体的理论和实验研究注入了新的活力. 之后, 相关实验工作陆续开展起来. Meng 等^[7] 在 Fe 掺杂的 TiO_2 薄膜中观察到了室温铁磁性, 认为铁磁性来源于掺杂的磁性离子与缺陷的相互作用. Li 等^[8] 在 Mn 掺杂的 TiO_2 薄膜中也观察到了室温铁磁性, 认为铁磁性的产生归因于形成了受主的束缚磁极化子 (BMP), 空穴与 Mn 的自旋通过交换作用有序排列. 此外, Drera 等^[9] 在非磁性元素 N 掺杂的 TiO_2 薄膜中也观察到了室温铁磁性, 并解释铁磁机制为 N 替代了 O 导致带隙变窄, 进而增强了铁

磁有序. 实际上, 由于制备方法和条件的不同, 导致薄膜微观结构变化, 即使在相同的材料中, 铁磁相互作用机制也不尽相同. 在不同的制备方法下, 如激光脉冲沉积^[10]、氧离子辅助分子束外延^[11]、金属有机化学气相沉积^[12]、磁控溅射^[13]和溶胶凝胶法^[14], Co 掺杂 TiO_2 薄膜就表现出了不同的铁磁相互作用机制. 文献 [15] 采用相同的制备方法, 在不同的基底上制备了 Co 掺杂 TiO_2 薄膜, 也观察到了不同的磁性. 这说明材料的微观结构的变化对其磁性有着很大的影响.

虽然人们对过渡金属掺杂 TiO_2 薄膜的磁性有了一些研究^[16,17], 但对于其晶体结构的变化对磁性的影响研究还很少, 而这对于解释 TiO_2 薄膜中磁性的来源有着重要的意义. 此外, 稀磁半导体薄膜中磁性信号比较微弱, 受基底影响较大, 采用合理的磁性修正方法对于获得准确的薄膜磁信号并正确分析其磁性来源是非常重要的. 我们在先前的工作中已经提出了关于弱磁性信号材料中磁性的表征方法^[18], 为进一步研究 Fe 掺杂 TiO_2 薄膜结

* 河北省自然科学基金 (批准号: A2009000254)、河北民族师范学院博士基金 (批准号: 2010003) 和河北省教育厅基金 (批准号: Z2007422) 资助的课题.

† E-mail: huiyuansun@126.com

构对磁性的影响奠定了基础. 本文采用磁控共溅射方法, 在玻璃基底上制备了 Fe 掺杂的 TiO_2 薄膜, 对样品的磁测量数据进行了磁矩和矫顽力的修正, 并根据修正得到的结果, 讨论了 TiO_2 薄膜的结构变化对其磁性的影响.

2 实验

实验制备仪器是沈阳中科仪生产的超高真空直流磁控溅射设备, 采用直流共溅方式, 溅射靶材是纯度均为 99.99% 的 Fe 和 Ti 靶, 其直径均为 50 mm, 基底为玻璃, 工作气体为氩气 (纯度为 99.99%), 反应气体为氧气 (纯度为 99.99%). 溅射前的本底真空度优于 10^{-5} Pa, 工作压强为 1.5 Pa. 溅射时氩气的流量通过自动流量计控制, 薄膜的厚度通过溅射时间来控制, 通过调节溅射功率来控制金属掺杂量的大小. 在基底温度为 300 °C 的条件下, 通过改变 Fe 的溅射功率制备了 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 4\%, 7\%, 9\%, 12\%, 14\%$) 薄膜, 并在空气中 500 °C 退火 30 min. 采用荷兰 Panalytical B.V. 公司生产的 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线) 来表征薄膜的结构; 薄膜中掺杂金属的含量由能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 测量得到; 薄膜的磁特性用美国 Quantum Design 公司生产的型号为 PPMS-6000 的物理性能测量仪进行表征, 测量时外加磁场平行于膜面.

3 结果和讨论

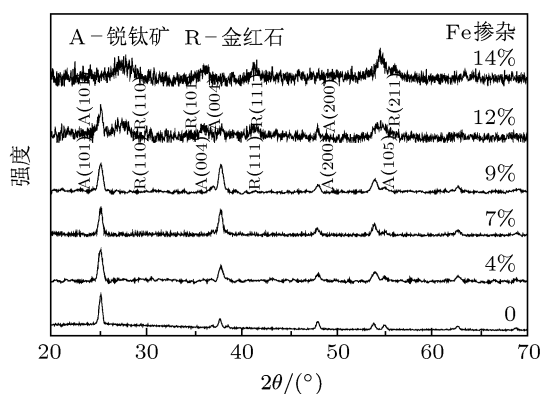


图 1 Fe-TiO_2 薄膜的 XRD 图谱

图 1 给出了空气中 500 °C, 30 min 退火后的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0—14\%$) 薄膜样品的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 当 Fe 的掺杂量逐渐增加时, 锐钛矿相的 (101) 峰逐渐减弱, (004) 峰逐渐增强; 当 Fe 的掺杂量到达 9% 时, 出现了金红石相的 (110) 峰, 晶体结构表现为锐钛矿和金红石的混合相. 当 Fe 的掺杂量超过 12% 时, 薄膜结构则完全转变为金红石相, 这说明 Fe 的掺杂破坏了 TiO_2 锐钛矿结构并促使金红石相的形成. 同时, XRD 图谱还显示, 随着 Fe 掺杂量的增加, TiO_2 的衍射峰强度减弱, 半峰高宽增大. 在掺杂比例范围内, 没有发现 Ti 及其他杂相如 FeO , Fe_2O_3 , 或 FeTiO_3 衍射峰的存在. 相对纯 TiO_2 薄膜, Fe 掺杂 TiO_2 薄膜的衍射峰略有右移, 考虑到 Fe^{3+} 离子的半径 (0.64 Å) 与 Ti^{4+} 的离子半径 (0.68 Å) 接近, 故此我们认为 Fe 可能取代了 Ti 的位置, 进入了 TiO_2 晶格, 导致衍射峰右移.

Fe 在占据部分 Ti 的晶格位置时, 由于价态和离子半径的不同, 在替代处会形成结构上的缺陷. 这种缺陷破坏了原有原子间相互作用的平衡, 导致晶格参数发生变化. 在低掺杂量下, 该缺陷主要为点缺陷, 但当掺杂量增大到一定程度时, 晶格间应力增加很大, 从而引起结构较为严重的畸变和有序. 这种结构的变化可能是 TiO_2 随 Fe 掺杂量的增加衍射峰宽化和强度减弱的一个重要因素. 此外, 随着 Fe 掺杂量的增加, 缺陷 (氧空位或间隙粒子) 也会增加, 缺陷在晶格内的移动有利于锐钛矿中 Ti—O 键的断裂, 从而加速金红石相的形成.

根据锐钛矿的 (101) 和金红石的 (110) 衍射峰的强度, 我们可以由下面的公式计算混合相中相组分的质量分数^[19]:

$$W_R = 1/[1 + 0.8 \times (I_A/I_R)], \quad (1)$$

$$W_A = 1/[1 + 1.26(I_R/I_A)], \quad (2)$$

W_A , W_R 分别为 TiO_2 薄膜中锐钛矿相和金红石相的质量分数, I_A 和 I_R 分别为锐钛矿的 (101) 和金红石的 (110) 衍射峰的强度. 通过计算, 在 x 为 9% 和 12% 的样品中, 金红石的质量分数分别为 3% 和 42%.

我们采用先前工作中的磁性修正方法对系列薄膜样品进行了修正^[18,20], 得到基底的矫顽力大约为 $80/4\pi \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 基底拟合误差最大值约为 $3.0 \times 10^{-9} \text{ A}\cdot\text{m}^2$. 修正后系列 Fe 掺杂 TiO_2 薄膜的磁化强度及矫顽力见表 1. 从表中数据可以

表1 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0-14\%$) 薄膜的磁矩、磁化强度和矫顽力

Fe 掺杂比例	0	4%	7%	9%	12%	14%
磁矩/ $\text{A}\cdot\text{m}^2$	6.1×10^{-9}	9.2×10^{-9}	2.1×10^{-8}	1.6×10^{-8}	1.2×10^{-8}	7.7×10^{-9}
磁化强度/ $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	3.4	5.1	11.2	8.9	6.9	4.3
矫顽力/ $(4\pi)^{-1}\cdot\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	10	30	100	115	135	65
磁矩/ $\mu\text{B}/\text{Fe}$		0.50	0.68	0.45	0.21	0.10

看到, 纯 TiO_2 薄膜的磁化强度与拟合误差比较接近, 矫顽力约 $10/4\pi \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 在修正误差范围内, 因此不能确定其室温铁磁性. 对于掺杂量在 7%, 9% 和 12% 三个样品, 我们可以看到, 它们的磁矩高于拟合误差约一个数量级, 而且矫顽力在 $100/4\pi \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右, 表现出了明显的室温铁磁性. 而对于掺杂量为 4% 和 14% 的样品, 它们的磁矩也在 $10^{-9} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ 数量级, 略高于拟合误差, 但是都具有一定的矫顽力, 明显超出了修正误差, 结合其他掺杂样品, 我们可以推断这两个样品具有微弱的室温铁磁性.

我们给出了室温下 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0-14\%$) 薄膜的 $M-H$ 曲线, 见图 2. 从图中可以看到, 除了纯 TiO_2 薄膜外, 其他样品均显示了室温铁磁性. 根据上面的 XRD 结果, 没有观察到 Fe 及其氧化物, 而且相对于纯的 TiO_2 , 掺杂薄膜的峰位出现了偏移. 所以, 我们认为薄膜的铁磁性可能与磁性离子 Fe 在掺杂过程中替代了 Ti 离子有关 [7,21]. 根据 Coey 等 [22] 提出的束缚磁极子 (BMP) 理论, 低价态的磁性 Fe 离子替代了高价态的 Ti 离子, 会产生氧空位来维持电荷平衡, Fe 离子被产生的氧空位等缺陷所包围. 磁性的产生可以由掺杂的 Fe 离子与其空间近邻的非局域空穴的相互作用来解释. Fe 的 3d 态电子与 O 的 2p 电子杂化产生空穴, 非局域化的空穴与局域未占据 Fe 的 3d 态电子强烈杂化 [8], 形成 BMP. 相邻的 BMP 互相作用, 进而形成长程铁磁有序, 整个体系表现出宏观铁磁性.

为了更好地说明 Fe 掺杂浓度对 TiO_2 薄膜磁性的影响, 图 3 给出了每个 Fe 原子的磁矩随掺杂浓度变化关系曲线. 从图中可看到, 少量掺杂使 TiO_2 薄膜磁性增强, 在掺杂浓度为 7% 时, 每个 Fe 原子的磁矩最大为 $0.68 \mu\text{B}$. 而后, 随着掺杂浓度的增加, 单位 Fe 原子的磁矩逐渐下降, 在掺杂浓度为 14% 时, 磁矩降为 $0.10 \mu\text{B}/\text{Fe}$. 结合 XRD 图谱, Fe 掺杂比例为 7% 时, TiO_2 为锐钛矿相, 这时薄膜呈现出强的铁磁性, 而随着 Fe 掺杂比例进一步增加, 薄膜的磁性却减弱了, 并且 TiO_2 结构由锐钛矿相

逐渐向金红石相转变, 而且衍射峰宽化、强度降低. 这种结构与晶化的改变可能是导致薄膜磁性随掺杂浓度变化的主要原因.

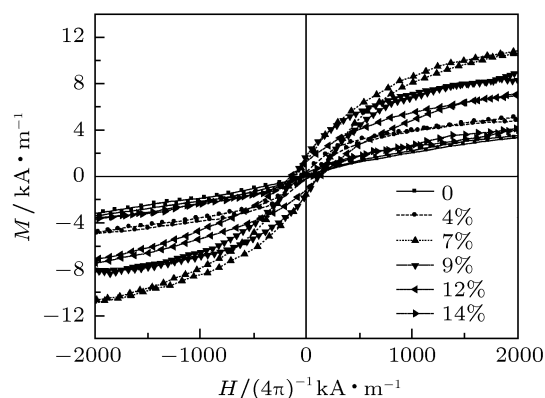
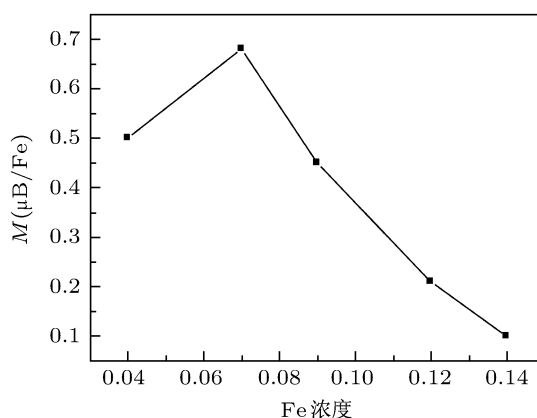
图2 室温下 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0-14\%$) 薄膜的 $M-H$ 曲线

图3 每个 Fe 原子的磁矩随其掺杂浓度的变化关系

我们知道, 锐钛矿与金红石所属的空间群分别为 $I4_1/amd$ 和 $P4_2/mnm$. 二者结构都由 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体连接而成, 但是这些八面体的畸变以及连接方式是不同的. 金红石和锐钛矿中的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键有不同的数值. 在金红石结构中, 四个氧原子在一个平面内, 它们与 Ti 组成的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键具有相等的键长, 为 $1.946 \text{ \AA}$, 另外两个顶点的 O 与 Ti 组成的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键长为 $1.983 \text{ \AA}$, 所以说金红石结构是由拉长的八

面体组成. 每个八面体与周围十个八面体相联, 两个共边, 八个共角, 共棱数目为 2. 而锐钛矿中四个等长 Ti—O 键的键长为 1.937 Å, 所对应的四个氧不在同一个平面上, 所以说锐钛矿是由扭曲的八面体组成的, 每个八面体与周围八个八面体相联, 四个共边, 四个共角, 共棱数目为 4.

当 Fe 掺杂浓度较低时, TiO₂ 为锐钛矿结构, 由于锐钛矿中 Ti—O 键较短, 且不在一个平面内, 替代的磁性 Fe 离子与其近邻的空穴相互作用较强, 表现为较强的磁性. 随着 Fe 离子浓度的增加, 薄膜的磁性随着掺杂浓度的增加而增强. 当掺杂超过一定量时, 锐钛矿结构被破坏, 其中 6 个 Ti—O 键中有两个断裂, TiO₂ 由开放的锐钛矿结构转变为封闭的金红石结构, 断裂的键又形成了金红石结构的新键^[23,24]. 由于金红石结构中 Ti—O 键比锐钛矿中的稍长, 而且呈现对称结构, 减弱了 Fe 离子与空穴的作用强度, 宏观上表现为磁性减弱. 而且, 过量的替代导致薄膜的晶化变差, 这在一定程度上也影响了薄膜的磁性.

由上面的分析可以看到, 过渡金属 Fe 掺杂 TiO₂ 薄膜使其结构发生变化, 并且显示出了室温铁磁性, 磁性随掺杂浓度的变化而变化. 薄膜磁性的变化规律符合薄膜磁性来源的 BMP 理论解释, 这也从实验角度说明了用 BMP 理论来解释本实验中 Fe 掺杂 TiO₂ 薄膜磁性来源是合理的.

4 结 论

本文对 Fe 掺杂的 TiO₂ 系列薄膜的结构和磁性的判定、来源及掺杂浓度对其磁性的影响做了实验研究. 结果显示, 在 Fe 掺杂的 TiO₂ 薄膜中观察到了室温铁磁性, 铁磁性可能源于掺杂的 Fe 离子与其空间近邻的非局域空穴的相互作用. 随着 Fe 掺杂浓度的增加, TiO₂ 结构由锐钛矿相逐渐向金红石相转变, 而且衍射峰宽化、强度降低. 磁性的变化与不同结构 TiO₂ 中的 Ti—O 键长有关; 键长的变化导致磁性 Fe 离子与空穴的作用强度发生改变, 进而使其磁性发生变化.

- [1] Pinto J V, Cruz M M, da Silva R C, Alves E, Godinho M 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **294** e73
- [2] Lu Z L, Zou W Q, Xu M X, Zhang F M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8467 (in Chinese) [路忠林, 邹文琴, 徐明祥, 张凤鸣 2009 物理学报 **58** 8467]
- [3] Griffin K A, Pakhomov A B, Wang C M, Heald S M, Krishnan K M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 157204
- [4] Cheng X W, Li X, Gao Y L, Yu Z, Long X, Liu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese) [程兴旺, 李祥, 高院玲, 于宙, 龙雪, 刘颖 2009 物理学报 **58** 2018]
- [5] Li G K, Zhang X Q, Wu H Y, Huang W G, Jin J L, Sun Y, Cheng Z H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3551
- [6] Dietl T, Ohno H, Matsukura F 2000 *Science* **287** 1019
- [7] Meng H J, Hou D L, Jia L Y, Ye X J, Zhou H J, Li X L 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073905
- [8] Li X Y, Wu S X, Hu P, Xing X J, Liu Y J, Yu Y P, Yang M, Lu J Q, Li S W, Liu W 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 043913
- [9] Drera G, Mozzati M C, Galinetto P, Diaz F Y, Malavasi L, Bondino F, Malvestuto M, Sangaletti L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 012506
- [10] Soo Y L, Kioseoglou G, Kim S, Kao Y H, Sujatha D P, Parise J, Gambino R J, Gouma P I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 655
- [11] Kim D H, Yang J S, Lee K W, Bu S D, Kim D W, Noh T W, Oh S J, Kim Y W, Chung J S, Tanaka H, Lee H Y, Kawai T, Won J Y, Park S H, Lee J C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6125
- [12] Wei H, Yao T, Pan Z Y, Mai C, Sun Z H, Wu Z Y, Hu F C, Jiang Y, Yan W S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043903
- [13] Zhang Y B, Li S, Goh G K L, Tripathy S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 102510
- [14] Ma Y W, Ding J, Yi J B, Zhang H T, Ng C M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C503
- [15] Ney V, Ye S, Kammermeier T, Ney A, Zhou H, Fallert J, Kalt H, Lo F Y, Melnikov A, Wieck A D 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 083904
- [16] Seong N J, Yoon S G, Jo Y H, Jung M H, Cho C R, Yang J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162109
- [17] Lee Y J, Jong M P D, Jansen R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 082506
- [18] Gu J J, Liu L H, Qi Y K, Xu Q, Zhang H F, Sun H Y 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023902
- [19] Spurr R A, Myers H 1957 *Anal. Chem.* **29** 760
- [20] Qi Y K, Gu J J, Liu L H, Zhang H F, Xu Q, Sun H Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057502 (in Chinese) [岂云开, 顾建军, 刘力虎, 张海峰, 徐芹, 孙会元 2011 物理学报 **60** 057502].
- [21] Xu J P, Lin Y B, Lu Z H, Liu X C, Lu Z L, Wang J F, Zou W Q, Lü L Y, Zhang F M, Du Y W 2006 *Solid State Communications* **140** 514
- [22] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630
- [23] Shannon R D 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 3414
- [24] Gennari F C, Pasquevich D M 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 1571

Influence of structural phase transition on Ferromagnetism in Fe-doped TiO₂ thin films*

Gu Jian-Jun¹⁾²⁾³⁾ Sun Hui-Yuan¹⁾³⁾[†] Liu Li-Hu¹⁾³⁾ Qi Yun-Kai¹⁾²⁾ Xu Qin¹⁾³⁾

1) (College of Physics Science and Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

2) (Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China)

3) (Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, Shijiazhuang 050016, China)

(Received 22 March 2011; revised manuscript received 12 April 2011)

Abstract

Fe doped TiO₂ films are deposited on glass substrates using dc magnetron sputtering. The crystal structures and the magnetic properties of these films are studied. Room temperature ferromagnetism is observed in each of all the Fe doped TiO₂ films. The source of magnetism is related to an exchange interaction between the transition-metal (Fe) ions and localized strapped holes. The maximal magnetization is observed in a TiO₂ film with Fe concentration 7%. With the increase of Fe concentration, the crystal structure of TiO₂ film transforms gradually from anatase phase to rutile phases, and magnetism in the film weakened. The changes of crystal structure and crystallization in TiO₂ film resulting from Fe doping affect the change of ferromagnetism in the film.

Keywords: diluted magnetic semiconductor, structural phase transition, ferromagnetism

PACS: :75.50.Pp, 75.75.-c, 75.70.-i

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2009000254), the Fund of Hebei Normal University for Nationalities, China (Grant No. 201003), and the Fund of Education Department of Hebei Province, China (Grant No. Z2007422).

[†] E-mail: huiyuansun@126.com