

# Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 铁磁性半导体薄膜研究\*

宋红强<sup>†</sup> 陈延学 任妙娟 季 刚

(山东大学物理与微电子学院晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2003 年 12 月 23 日收到, 2004 年 6 月 9 日收到修改稿)

利用射频磁控反应溅射制备了 Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜样品. 超导量子干涉仪(SQUID)测量了样品在常温、低温下的磁性特性. 结果显示样品在常温下已经具有明显的铁磁性. 常温时其矫顽力  $32 \times 10^3$  A/m, 饱和磁化强度  $55 \text{ emu/cm}^3$ . 磁性元素的磁矩达  $0.679 \mu_B/\text{Co}$ . 饱和场  $12 \times 10^4$  A/m. x 射线衍射(XRD)和 x 射线光电子能谱(XPS)实验分析初步表明样品中没有钴颗粒.

关键词: 铁磁半导体, TiO<sub>2</sub>, 薄膜

PACC: 7500, 7550P, 3365F

## 1. 引 言

铁磁性半导体(FMS)近年引起了研究者莫大的兴趣<sup>[1-4]</sup>, 因为它在迅猛发展的自旋电子学方面具有潜在的巨大应用价值. FMS 材料是指 II-VI 族、IV-VI 族、II-V 族或 III-V 族化合物中, 由磁性过渡族金属离子或稀土金属离子部分地替代非磁性阳离子所形成的新一类半导体材料. 在早期 FMS 材料中, 一般用 Mn<sup>2+</sup> 作为磁性离子替代阳离子, 这使得阳离子价态与 Mn<sup>2+</sup> 一致的 IV-VI 族半导体材料成为制备 FMS 的首选. 然而, 由于 II-VI 族材料难以实现 p 型或 n 型掺杂, 使其应用受到了限制. 目前普遍研究的 (In, Mn)As<sup>[5]</sup> 和 (Ga, Mn)As<sup>[6]</sup> 的居里温度( $T_c$ )都很低(35 和 110K), 从实际应用的角度考虑, 寻找具有更高居里温度的材料是迫切需要的. 早期所研究的 FMS 绝大部分属单晶材料, 其制备方法一般采用 Bridgman 生长法<sup>[7,8]</sup> 或调整的 Bridgman 生长法<sup>[9,10]</sup>. 也有人采用热壁外延法(hot wall epitaxial)<sup>[11]</sup>. 在薄膜材料方面也有一些报道. 用分子束外延方法<sup>[12-14]</sup> 可以得到单晶的 FMS 薄膜. 用射频溅射法可以得到多晶和非晶 FMS 薄膜<sup>[15]</sup>. 也有人用化学沉积法(chemical bath deposition technique)得到 FMS 薄膜<sup>[16]</sup>.

近期铁磁半导体材料的研究集中在各种氧化物

半导体上, 比如 ZnO<sup>[17,18]</sup> 等. 因为理论工作<sup>[19,20]</sup> 表明宽禁带半导体 ZnO 可能是室温或更高温度下能够实现载流子引起铁磁性的合适的代表材料. TiO<sub>2</sub> 也是禁带较宽的半导体, 而且具有很多优良性质. 近年关于 TiO<sub>2</sub> 基铁磁半导体的研究也逐渐增多<sup>[21-25]</sup>, 但是做出来的样品中 Co 在 TiO<sub>2</sub> 中的掺杂量很低, 原子百分比仅为 2%<sup>[25]</sup>. 或者做出来的样品都是颗粒膜<sup>[21,23]</sup> 并非真正意义上的磁性半导体. 因为它们的铁磁性源于 Co 颗粒. 而我们在研究中, 制备出的 Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜样品, 不仅实现了室温铁磁性, 而且 Co 掺杂量原子百分比高达 30.47%, 同时几种分析手段都表明样品中不存在 Co 颗粒.

## 2. 实 验

我们使用 JGP560CI 型超高真空多功能磁控溅射设备在玻璃衬底上制备薄膜样品. 所用的靶材为 Ti 靶, 并在靶材上均匀放置 2 条 Co 片. Co 片占据靶材 4% 的面积. Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜通过反应溅射制得. 在 Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的制备过程中, 采用如下工艺: 镀膜前本底真空优于  $8 \times 10^{-5}$  Pa, 溅射工作氩气、氧气压共为 0.5 Pa. 溅射功率为 30W, 溅射速率为 0.01nm/s. 溅射时间 5h, 薄膜厚度为 180nm. 为防止溅射过程中衬底温度升高, 我们在基片上通有冷却水.

\* 国家自然科学基金(批准号 50171036, 10234010)和国家重点基础研究发展计划(批准号 973011CB610603)资助的课题.

<sup>†</sup>E-mail: tianqin@mail.sdu.edu.cn

然后样品在真空中退火,真空度优于  $3 \times 10^{-3}$  Pa,退火温度  $300^\circ\text{C}$ ,退火时间为 2h.利用电子探针测量样品中 Co 元素的掺杂量.利用超导量子干涉仪(SQUID)测量样品的磁特性.利用 x 射线衍射(XRD)分析样品的结构,并结合 x 射线光电子能谱(XPS)判定样品中是否存在 Co 颗粒.

### 3. 结果与讨论

电子探针测量结果显示样品中 Co 元素的原子百分比为 30.47%.

利用 SQUID 分别测量了样品在室温和低温(60K)下的磁特性(图 1),测量结果显示样品退火后在室温下已经具有铁磁性.其中,在室温时矫顽力  $32 \times 10^3 \text{ A/m}$ ,饱和场  $12 \times 10^4 \text{ A/m}$ ,饱和磁化强度  $55 \text{ emu/cm}^3$ .磁性元素的磁矩为  $0.679 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ .样品在低温下铁磁性进一步增强矫顽力为  $4 \times 10^4 \text{ A/m}$ ,饱和磁化强度达  $102 \text{ emu/cm}^3$ .磁性元素的磁矩为  $1.259 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ .

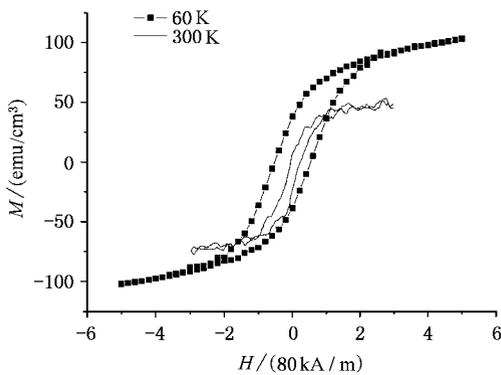


图 1 样品分别在室温、60K 下的磁滞回线(测量用样品面积为  $0.7 \text{ cm}^2$ ,室温时实测样品饱和信号为  $7 \times 10^{-4} \text{ emu}$ ,低温时实测样品饱和信号为  $1.3 \times 10^{-3} \text{ emu}$ )

SQUID 测量了样品零场和带场变温的  $M-T$  曲线,测量温度范围取  $70-300 \text{ K}$ ,测量结果如图 2 所示,从图可以得出样品的居里温度已经高出室温,达到满足应用的前提要求.而且从  $M-T$  关系曲线本身的形状初步判断,样品的磁性并非源自 Co 颗粒,因为  $M-T$  曲线没有出现“ $\lambda$ ”形状.

为了进一步验证我们的结论,又对样品做了 XRD 实验分析.其结果也显示样品的衍射图谱中没有 Co 单质的衍射峰(图 3).但是由于 XRD 的分析精度还不够高,对于较小的颗粒很难检测出来,所以 XRD 结果也只能初步判定样品中没有大的 Co 颗粒.

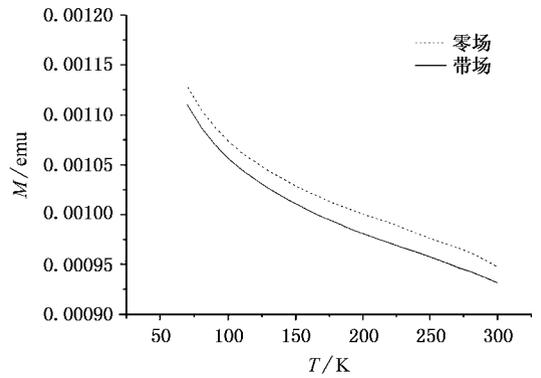


图 2 样品的零场和带场  $M-T$  曲线(测量过程中外加磁场  $24 \times 10^4 \text{ A/m}$ ,其中带场变温曲线冷却时所外加场为  $4 \times 10^5 \text{ A/m}$ )

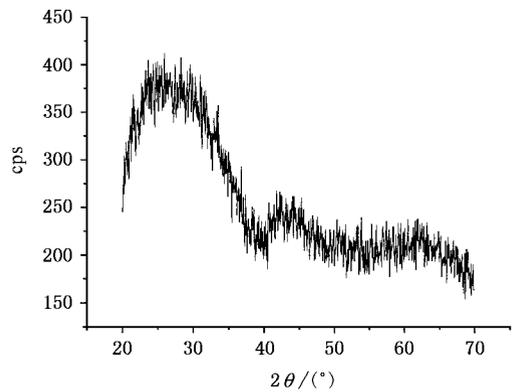


图 3 样品的 XRD 图

为进一步确定样品中是否存在 Co 颗粒,以判定样品是否是铁磁性半导体.我们又对样品进行了 XPS 测试.分析了样品的成分及其化合状态(图 4).图 4(a)给出了薄膜样品的 x 射线光电子能谱,从图中可以看到样品中含有 Ti, O 和 Co.另外还含有 C,这应该是样品在空气中吸附  $\text{CO}_2$  造成的.所以我们的样品应该是  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  成分.为了进一步判定 Co 元素存在的状态,又对样品中的 Co 元素做了 XPS 高分辨谱的测量.如图 4(b)所示.

图 4(b)给出了 Co 的 XPS 高分辨谱.这里  $\text{Co}2p_{3/2}$  ( $778.50 \text{ eV}$ )与  $\text{Co}2p_{1/2}$  ( $794.00 \text{ eV}$ )之间的能量差别是  $15.50 \text{ eV}$ ,这就排除了钴以钴颗粒形式存在的可能.因为如果钴以钴颗粒形式存在薄膜中,  $\text{Co}2p_{3/2}$  与  $\text{Co}2p_{1/2}$  之间的能量差别应该是  $15.05 \text{ eV}$ <sup>[26]</sup>.而如果 Co 被 O 包围的话,那么  $\text{Co}2p_{3/2}$  与  $\text{Co}2p_{1/2}$  之间的能量差别应该是  $15.50 \text{ eV}$ <sup>[27]</sup>.

目前国外有很多课题组在做  $\text{TiO}_2$  基铁磁性半

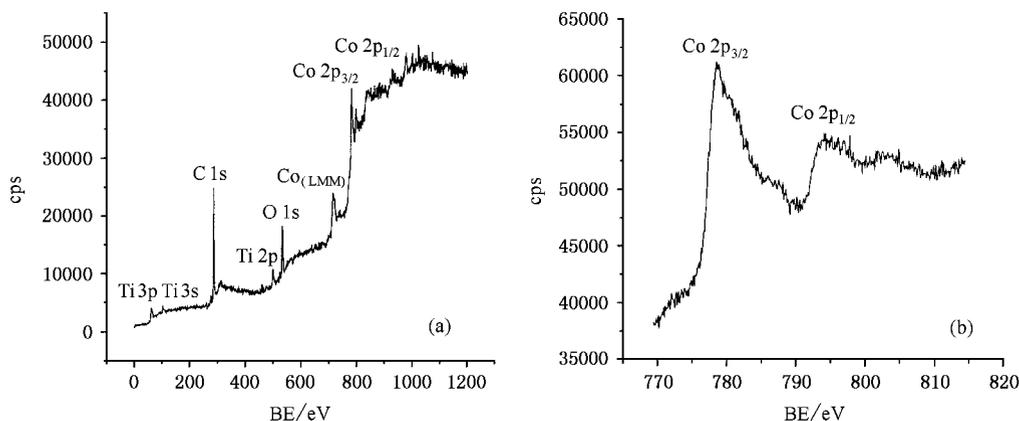


图4 样品的 XPS 全谱(a),Co 元素的高分辨谱(b)

导体薄膜样品,不过相关报道中 Co 掺杂量都不高<sup>[25]</sup>,否则很容易形成 Co 颗粒<sup>[21-23]</sup>.而我们的样品 Co 掺杂量虽然高达 30.47%,实验分析却基本没有发现任何 Co 颗粒的存在.我们认为这可能是因为国外利用分子束外延设备(MBE)来制备样品,其单晶程度很高,而 Co 在  $\text{TiO}_2$  中溶解度又不高,所以导致 Co 掺杂量整体不高.而我们利用磁控溅射设备制备样品,样品肯定不会是单晶.而且从样品的 XRD 图样来分析,样品很有可能是纳米晶,这样 Co 元素可以分别掺杂在各个  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒内,从而提高 Co 元素在  $\text{TiO}_2$  中整体的掺杂量.另外我们的样品是在水冷的条件下制备的,温度比较低.其后的退火温度也比较低.这样 Co 元素也不容易析出形成 Co 颗粒.当然,由于目前在国内我们没有条件对样品进行磁圆二色谱(MCD)测试,无法从根本上证明样品的磁

性来源于  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  本身,所以暂时不能从根本上排除样品中存在 Co 颗粒的可能性.

## 4. 结 论

利用磁控反应溅射制备了  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  铁磁性半导体薄膜. SQUID 测量样品的磁特性表明样品在室温下具有明显的铁磁性.零场和带场  $M-T$  曲线初步判定样品的磁性并非源自 Co 颗粒. XRD 测量表明样品中没有大的 Co 颗粒.而 XPS 分析也表明样品中没有 Co 单质.

作者感谢中科院物理研究所表面物理国家重点实验室在 XPS 测量分析上给予的帮助.感谢中科院物理研究所磁学国家重点实验室在 SQUID 测量分析上给予的帮助.

- [ 1 ] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [ 2 ] Ohno H 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 110
- [ 3 ] Park Y D *et al* 2002 *Science* **295** 651
- [ 4 ] Shinde S R and Ogale S B 2003 *Rhys. Rev. B* **67** 115211
- [ 5 ] Ohno H *et al* 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2664
- [ 6 ] Matsukura F *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** R2037
- [ 7 ] Debska U, Giriat W, Rarrison H and Yodershort D R 1984 *J. Cryst. Growth* **70** 399
- [ 8 ] Pool F S, Kossut J, Debska U and Reifenberger R 1987 *Phys. Rev. B* **35** 3900
- [ 9 ] Triboulet R and Didier G 1980 *J. Cryst. Growth* **52** 614
- [ 10 ] Ridgley D H, Kershaw R, Dwight K and Wold A 1985 *Mater. Res. Bull.* **20** 815
- [ 11 ] Miotkowski I, Miotkowska S and Warminski T 1987 *Thin Solid Films.* **150** 337
- [ 12 ] Munekata H, Ohno H, Von Molnar S, Segmuller A, Chang L L and Eeaki L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1849
- [ 13 ] Koodziejski L A, Sakamoto T, Gunshor R L and Datta S 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 799
- [ 14 ] Pessa M and Jylha O 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 646
- [ 15 ] Da Silva E G *et al* 1989 *Solid State Commun.* **72** 1059
- [ 16 ] Sharma K C and Garg J C 1990 *Appl. Phys.* **23** 1411
- [ 17 ] Fukumura T *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3366
- [ 18 ] Ando K *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7284
- [ 19 ] Sato K *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **40** 485
- [ 20 ] Dietl T *et al* 2000 *Science* **287** 1019
- [ 21 ] Kim J Y *et al* 2003 *Phys. Rev. L* **90** 017401
- [ 22 ] Geng W T and Kim K S 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125203
- [ 23 ] Chambers S A *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett* **82** 1257

- [ 24 ] Chambers S A , Heald S M and Droubay T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 100401
- [ 25 ] Shinde S R *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115211
- [ 26 ] Lee H J *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [ 27 ] Wagner C D , Riggs W M , Davis L E and Moulder J F 1979 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* , Edited by G. E. Mulenberg p78

## Study of ferromagnetic semiconductor films : $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ \*

Song Hong-Qiang<sup>†</sup> Chen Yan-Xue Ren Miao-Juan Ji Gang

( *School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China ;*

*State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China )*

( Received 23 December 2003 ; revised manuscript received 9 June 2004 )

### Abstract

Co-doped  $\text{TiO}_2$  ferromagnetic semiconductor films were prepared by rf co-sputtering method and then annealed in vacuum at  $300^\circ\text{C}$  for 2 h. Superconducting quantum interference device ( SQUID ) measurements indicate that the samples are ferromagnetic and the Curie temperature is above 300K. The saturation magnetization , coercivity , and saturation field are  $55\text{emu}/\text{cm}^3$  ,  $400 \times 80\text{A}/\text{m}$  and  $1500 \times 80\text{A}/\text{m}$  at room temperature , respectively. And the magnetic moment was observed to be  $0.679\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ . No pure Co metal grains were found by x-ray diffraction and x-ray photoemission spectroscopy measurements.

**Keywords** : ferromagnetism semiconductor ,  $\text{TiO}_2$  , film

**PACC** : 7500 , 7550P , 3365F

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50171036 , 10234010 ) and the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 973011CB610603 ).

<sup>†</sup>E-mail : hianqin@mail.sdu.edu.cn