

稀释磁性半导体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 的室温铁磁性*

匡安龙^{1)†} 刘兴²⁾ 路忠林²⁾ 任尚坤²⁾ 刘存业¹⁾ 张凤鸣²⁾ 都有为²⁾

¹⁾ 西南师范大学物理系, 重庆 400715)

²⁾ 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

(2004 年 7 月 9 日收到, 2004 年 11 月 8 日收到修改稿)

采用固相反应法, 制备了不同成分的稀释磁性半导体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$). 利用 x 射线衍射和傅里叶变换红外光谱法证明了锰均匀地掺杂到二氧化锡中. 在室温下研究了掺锰二氧化锡基稀释半导体的磁性, 发现它具有明显的铁磁性, 同时对磁性的强弱与锰的含量和烧结温度的关系作了研究.

关键词: 稀释磁性半导体, 掺杂, 烧结, 铁磁性, $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

PACC: 7550P, 7280E

1. 引 言

稀释磁性半导体是指微量的磁性离子掺杂到半导体中, 它既具备半导体性质, 又具有瞬时铁磁有序, 因此稀释磁性半导体被认为是最有希望的材料用来制作自旋电子器件, 磁光器具. 自从在 Mn 掺杂 $\text{GaAs}^{[1]}$ 稀释半导体中发现载流子引起的铁磁性以来, 稀释磁性半导体受到了人们的广泛注意. 近年来, 人们研究得最多的是 $3d$ 过渡族金属掺杂到 II-VI^[2-8] 和 III-V^[9, 10] 族混合半导体, 主要原因是过渡金属在 II-VI 和 III-V^[11] 族半导体中固溶度比较大, 载流子浓度容易控制. 最近, 人们更感兴趣的是二氧化锡^[12] 基稀释磁性半导体, 是由于 SnO_2 具有许多优异的性质, 例如: 二氧化锡是一种宽禁带 (3.6eV) 透明半导体, 它可用来做透明薄膜, 而且具有很大的有效质量 ($0.3m_e$, m_e 为电子有效质量) 和载流子浓度, 这些对于借助于载流子引起的交换作用具有很重要的作用, 因此 SnO_2 是一种很完美的用来制作自旋电子和光电子器件的材料. 但是, 稀释半导体要在实际中应用起来必须具备较高的居里温度 (T_c) 和较大的饱和磁化强度. 经过多年的努力, 人们在这两方面已取得很大进展, O'gale^[13] 和 Coey^[14] 分别在 SnO_2 掺 Co, Fe 薄膜中发现了巨磁矩和高于 600K 的

居里温度. 由此看来, 稀释半导体大规模广泛的应用会有美好的前景.

人们对掺 Mn-SnO₂ 稀释磁性^[14] 半导体进行了广泛的研究, 但都没得到理想的结果. 本文报道了在掺锰二氧化锡稀释半导体中观察到的室温铁磁性.

2. 实 验

将一定摩尔比的二氧化锰 (纯度大于 99.9%) 和二氧化锡 (纯度大于 99.9%) 放在研钵中充分研磨 4 个小时, 使它们均匀混合, 然后在 30MPa 的压强下将它们压成直径为 10mm, 厚度为 1mm 的薄圆片; 最后将这些薄圆片在空气中, 分别在 550°C, 750°C 和 850°C 条件下烧结 12h, 然后让它们自然冷却到室温.

样品的结构表征采用 x 射线衍射 (XRD, 30keV, $\text{CuK}\alpha$) 样品中锰的含量是否均匀利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, NEXUS870, 美国 NICOLET 公司), 磁学性质研究利用超导量子相干磁强计 (SQUID, MPMS7, Quantum Design).

3. 结果与讨论

从图 1 我们明显地看到一直到锰含量为 0.06

* 国家重点基础研究发展规范项目 973 (纳米材料和纳米结构 (G199906508)) 和国家自然科学基金项目 (10374044).

† E-mail: kuangal@sina.com

的样品都具有金红石晶体结构(类似 TiO_2 晶体结构)与纯二氧化锡的结构相同,说明锰掺进二氧化锡中并没有破坏二氧化锡晶体结构.锰含量从 $x = 0$ 增加到 0.06,所有样品的 a -轴晶格长度(从峰位 d (111)算出)对应为 0.71052nm , 0.71238nm ,

换红外光谱的结果也反映了锰均匀地分布在二氧化锡中.

图 3 为烧结温度 550°C 的样品在室温下测得的

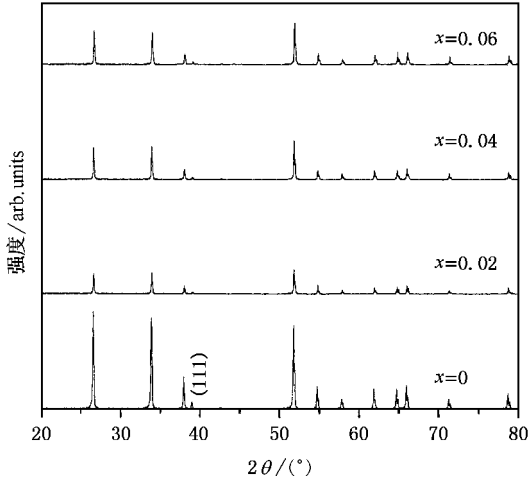


图 1 稀释磁性半导体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) x 射线衍射曲线

0.71447nm , 0.71659nm .我们可以看到随着锰含量增大,样品的 a -轴晶格长度也增大,这是由于锰离子的半径比锡离子的半径大,替代锡离子后就导致晶格扩大.图 2 为在 $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 圆片上三个不同位置测得的傅里叶变换红外光谱,从谱线中我们可以看到锰的峰位基本一致,其中 1 谱线与其他两条谱线不完全重合,可能是此次测量在样品上的探测面积与后面两次不同造成的.红外光谱说明锰在这个样品中分布得比较均匀.其它样品测得的傅里叶变

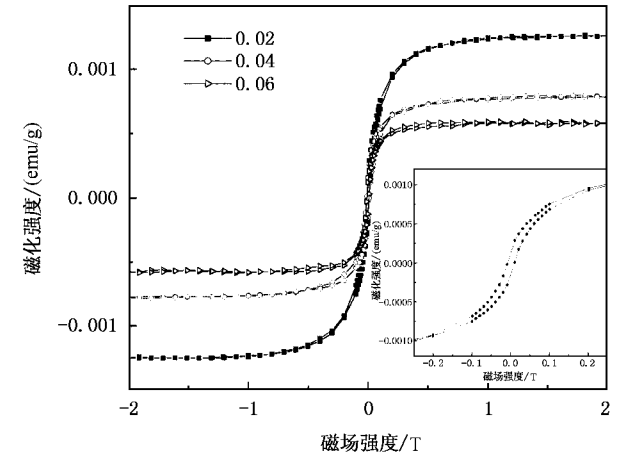


图 3 烧结温度为 550°C 的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02-0.06$) 样品在室温下测得的磁滞回线.内部图为 $x = 0.02$ 的样品的放大的磁滞回线

磁滞回线(已扣除顺磁和抗磁贡献),锰含量 $x = 0.02$ 的样品饱和磁化强度和矫顽场分别为 0.013emu/g 将饱和磁化强度转换成单个锰原子的磁矩为 $0.01\mu_B$, μ_B 为玻尔磁子), 8475A/m ,而锰含量为 $0.04, 0.06$ 的样品对应的值各自为 0.0078emu/g ($0.0052\mu_B$), 7385A/m 和 0.0057emu/g ($0.0025\mu_B$), 6422A/m .内部图为 $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 稀释半导体放大的磁滞回线,其表现出一个非常完好的磁滞回线,说明在室温下,样品明显呈现铁磁有序.从以上数据,我们可以得到随着 Mn 浓度从 0.02 增大到 0.06,样品

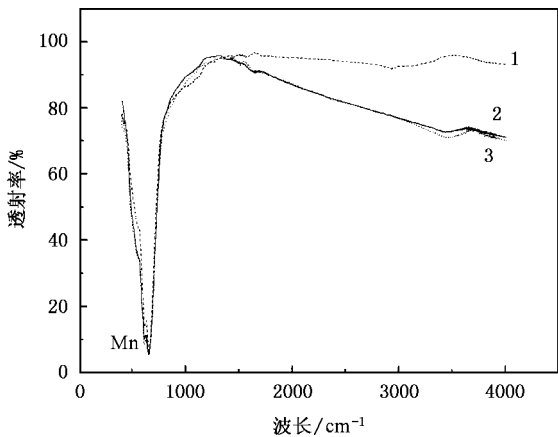


图 2 烧结温度为 550°C 的 $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 样品不同位置的傅里叶变换红外光谱

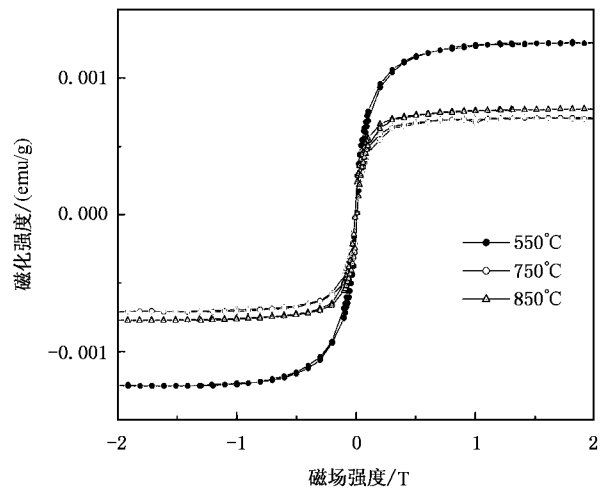


图 4 不同烧结温度下的 $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 稀释半导体的室温磁滞回线

中单个锰原子磁矩和矫顽场逐渐下降.

图 4 表示 $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 稀释半导体室温磁滞回线作为样品烧结温度的函数. 随着烧结温度从 550°C 升高到 850°C , 样品的饱和磁化强度从 0.013emu/g 下降到 0.007emu/g , 磁性明显变弱.

图 5 为 $x = 0.02$ 样品的磁化强度随温度从 2K 升高到 300K 时的磁化曲线. 当温度从 2K 升高到接近 25K 时, 磁化强度剧烈下降, 明显存在一个铁磁

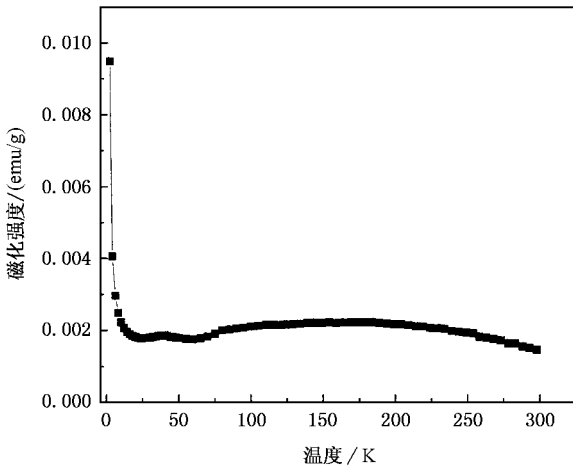


图 5 烧结温度为 550°C 的 $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 样品的磁化曲线

相变, 温度继续升高直到 300K, 磁化强度变化缓慢, 仍存在磁化强度, 说明该样品的居里温度 (T_C) 接近 300K. 这也验证了前面在室温下观察到的铁磁性.

为了探究在样品中观察到的铁磁性的来源, 我们首先排除可能的第二相对铁磁性的贡献. SnO_2 在室温下为抗磁性, 锰的氧化物除了 Mn_2O_3 在 42K 以下为铁磁性, 其它都为反铁磁性, 所以磁性的来源不可能来自 Mn 的氧化物. 同样金属 Mn 在室温也为反铁磁性, 磁性也不可能来自于它. 因此我们认为观察到的铁磁性来源于以载流子为媒介的 Mn 自旋之间的间接交换作用. 这种间接交换作用应包括最近邻格点, 次近邻格点, 还有更远格点的作用, 而且这种间接交换作用应为载流子浓度的函数^[15], 也是一种长程偶合作用. 下一步工作我们将定量分析载流子浓度与交换作用的关系.

4. 结 论

采用固相反应法, 我们制备了 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) 块体. 在室温下, 我们在样品中观察到了明显的铁磁性, 铁磁性强弱与样品中锰的含量以及烧结温度有关. 还简要地分析了磁性的来源.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Furdyna J K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** R29
- [3] Norton D P and Pearton S J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 239
- [4] Cho S, Choi S, Cha G B, Hong S C, Kim Y, Zhao Y J, Freeman A J, Ketterson J B, Kim B J, Kim Y C and Choi B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 257203
- [5] Cho Y M and Choo W K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3358
- [6] Ueda K, Tabata H and Kawai Tomoji 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [7] Shama P, Gupta A, Pao K V, Owens F J, Shama R and Ahuja R 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
- [8] J Haniaping, Shen Mingrong and Cao Wenwu 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 67
- [9] Reed M L, El-Masry N A, Stadelmaier H H, Rütums M K and Reed M J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3473
- [10] Theodoropoulou N, Hebard A F, Overberg M E, Abernathy C R, Pearton S J, Chu S NG and Wilson R G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 107203
- [11] Kong Y S *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2320 (in Chinese) [孔月婵等 2004 *物理学报* **53** 2320]
- [12] Kimura H, Fukumura T, Kawasaki M, Inaba K, Hasegawa T and Koinuma H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 94
- [13] Ogale S B, Choudhary R J, Buban J P, Lofland S E, Shinde S R, Kale S N, Kulkarni V N, Higgins J, Lanci C, Simpson J R, Browning N D, Sarma S Das, Drew H D, Greene R L and Venkatesan T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 077205
- [14] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B and Venkatesan M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1332
- [15] Holtzberg F, McGuire T R, Methfessel S and Suits J C 1964 *Phys. Rev. Lett.* **13** 18

Room-temperature ferromagnetism in Mn-doped SnO_2 diluted magnetic semiconductor^{*}

Kuang An-Long^{1,2†} Liu Xing-Chong²⁾ Lu Zhong-Lin²⁾ Ren Shang-Kun²⁾
Liu Cun-Ye¹⁾ Zhang Feng-Ming²⁾ Du You-Wei²⁾

¹⁾Department of Physics, Southwest Normal University, Chongqing 400715, China)

²⁾National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 9 July 2004 ; revised manuscript received 8 November 2004)

Abstract

Using the solid-state diffusion method, a series of $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02—0.06$) diluted magnetic semiconductors (DMSs) are fabricated. By using x-ray diffraction (XRD) measurements and Fourier transform infrared spectroscopic (NEXUS870) analyses, a uniform Mn distribution in the SnO_2 is confirmed. An obvious ferromagnetism in Mn-doped SnO_2 DMS at room temperature is found and the ferromagnetism is weak with the increase of Mn concentration.

Keywords : DMS, doped, sintered, ferromagnetism, $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

PACC : 7550P, 7280E

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G199906508) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374044).

[†] E-mail : kuangal@sina.com