

退火对高 Co 含量 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 磁性半导体的影响^{*}

宋红强^{1)†} 王 勇^{3)‡} 颜世申²⁾ 梅良模²⁾ 张 泽⁵⁾

1) 山东大学威海分校空间科学与应用物理系, 威海 264209)

2) 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

3) 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

4) 澳大利亚昆士兰大学工学院, 澳大利亚)

5) 北京工业大学, 北京 100022)

(2007 年 10 月 9 日收到, 2007 年 11 月 19 日收到修改稿)

利用磁控溅射仪制备了高 Co 含量的 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 磁性半导体样品, 并对样品分别在 200°C, 300°C 和 400°C 进行退火研究. 使用透射电子显微镜 (TEM) 对退火前后样品的结构进行表征, 并用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对退火前后样品中 Co 元素的化学状态进行鉴定. 结果表明高 Co 含量的 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 磁性半导体处于一种亚稳状态, 300°C 以上的温度便使其结构与成分发生巨大变化. 利用超导量子干涉磁强计 (SQUID) 测量退火前后样品的磁特性, 结果表明样品的磁性有了明显的变化, 这源于磁性产生的不同机理.

关键词: 磁性半导体, 退火, 磁性

PACC: 7550P, 6170A, 7490

1. 引 言

自旋电子学基于磁学和微电子学, 主要研究自旋极化电子在介观尺度下的输运特性, 以及设计开发在这种新的机理下工作的器件. 在相关的自旋电子材料与自旋电子器件物理中, 磁性半导体被认为是最有可能实现用自旋自由度来制造自旋电子器件的主导材料. 因此, 磁性半导体的相关研究成为国际凝聚态物理领域的一个热点. 在各类磁性半导体中, TiO_2 基磁性半导体是一个比较热门的研究领域^[1-9].

研究表明对于 TiO_2 基磁性半导体材料而言, 退火对样品的结构和性能有很大的影响. 至于产生什么样的影响, 目前的研究结果不仅没有一致的结论, 反而得出了相反的实验结果. 比如 Shinde 等人利用脉冲激光沉积制备了锐钛矿 TiO_2 , 并且研究了 Co 替代、铁磁性、输运性质、磁输运性质和光学性质等. 结果发现 7% 掺杂的样品里含有 Co 颗粒, 居里温度也高达 1180 K, 而高温退火以后样品的居里温度则降为 650 K, 而且几乎所有的 Co 原子都掺入到 TiO_2 晶格中去^[10]. Kim 等人因为看到 Shinde 用 900°C 的高

温退火使 Co 离子进入到 TiO_2 晶格中去, 所以利用离子注入与脉冲激光沉积等两种办法制备了 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 样品. 结果退火以后, 根据 X 射线吸收、透射电镜以及 XMCD 等判断出样品中的 Co 元素却是以 Co 团簇的形式存在^[11]. 这完全不同的结论告诉我们关于退火对 TiO_2 基磁性半导体的影响结果并不是单一的, 不能一概而论. 不过 Shinde 和 Kim 所研究的都是 Co 含量比较低的样品, 在本文中研究退火对高 Co 含量的 TiO_2 基磁性半导体样品的影响.

2. 实 验

2.1. 样品制备工艺

我们使用 JGP560CI 型超高真空多功能磁控溅射设备在水冷的玻璃衬底上, 交替沉积 TiO_2 层和 Co 层. 其中 TiO_2 陶瓷靶材放在永磁射频靶位置, 金属 Co 靶材放在励磁直流靶位置. 样品的本底真空优于 3×10^{-5} Pa. TiO_2 层的生长参数为恒功率 20 W, 氩气供给速率为 15 sccm, 工作气压为 0.5 Pa; Co 层的生长参数为恒功率 7 W, 励磁电流 1.4 A, 励磁电压 12

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30234010, 50102019)资助的课题.

[†] E-mail: hqsong@sdu.edu.cn

V 氩气供给速率为 15 sccm,工作气压 0.5 Pa.在以上的实验参数下,我们最终获得的生长速率分别为 TiO₂ 0.006 nm/s 和 Co 0.044 nm/s.详尽的制备工艺见文献[12].我们制备了系列高Co含量的 Ti_{1-x}Co_xO₂ 磁性半导体样品,其中Co含量最高的为(TiO₂ 0.5 nm)(Co 0.6 nm)样品,理论计算表明本样品中Co的含量高达76%,这与X射线能谱测量的实验结果是一致的.

2.2. 退火工艺

退火在真空中进行,真空度优于 3×10^{-3} Pa.退火温度分别是 200℃,300℃,400℃,退火时间都是 120 min.

2.3. 结构和性能测量方法

利用 Tecnai F20 高分辨透射电子显微镜对样品的结构进行表征,用X射线光电子能谱对样品中Co元素的化学状态进行鉴定.最后利用超导量子干涉磁强计测量样品的磁性.

3. 结果与讨论

3.1. 退火对结构与成分的影响

我们对制备态的(TiO₂ 0.5 nm)(Co 0.6 nm)样品进行了XRD和TEM测量,结果表明制备态的样品是非晶态的,图1(a)给出了样品退火前的XRD结果.可以看到没有细锐的衍射峰.而且通过XPS对Co元素化学状态的测量表明样品中没有Co单质.详细的讨论结果可以参考文献[12].也就是说制备态的样品是非晶态的Ti_{0.24}Co_{0.76}O₂成分.而且样品中Co元素的含量虽然很高,但是样品依然保持半导体的导电特征^[12].而对于200℃,300℃,400℃退火以后的样品,XRD测量结果显示200℃退火对样品的非晶态结构还没有明显影响,但300℃以上的温度退火,则对样品的结构有很大的影响.图1(b)给出了200℃,300℃退火以后的XRD结果,可以看到300℃退火以后已经有Co(002)衍射峰出现.400℃退火的样品Co(002)衍射峰更加明显(图中未显示400℃衍射结果).意味着较高温度的退火使得Co元素析出,聚集在一起形成Co颗粒.透射电镜的结果进一步证实了这个结论,见图2.

在300℃退火以后样品的TEM截面形貌图2(a)中,可以清晰看到很多颗粒镶嵌在薄膜里,内部的插

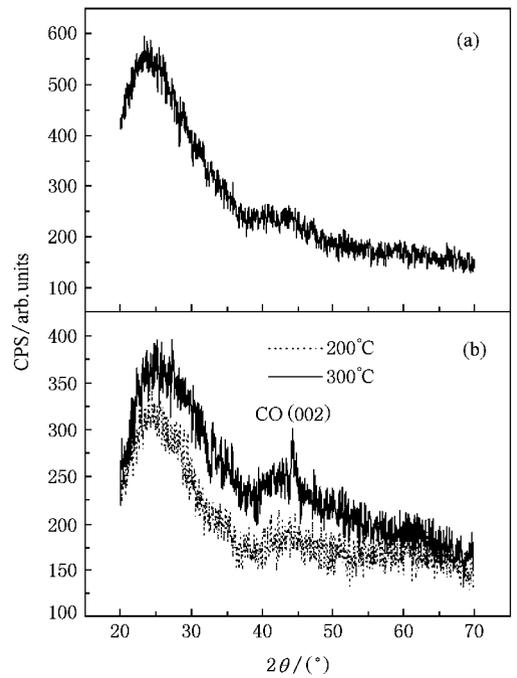


图1 退火前(a)后(b)样品的XRD结果

图是相应的选区电子衍射.从这张电子衍射谱上,我们可以标定出Co,TiO₂等物质来.由X射线衍射实验和TEM形貌检测都直观地证实,退火处理使得大量的Co元素从母体样品中析出,形成了Co颗粒镶嵌在TiO₂基体中.下面其他实验将会从成分分析角度来进一步证实这些颗粒确实是Co颗粒.图2(a)是膜的低倍形貌像,(b)是较高倍数下的形貌像,为了确认这些颗粒的成分,我们对(b)的位置拍了Ti元素的mapping图.如图2(c)所示,对比下可以看到(b)中颗粒的位置在(c)中是暗的,说明颗粒位置没有Ti元素.因此,这些颗粒应该是Co颗粒.我们又进一步对颗粒做了高分辨观察(图2(d))来确认Co颗粒的结构.图2(d)表明,析出的Co颗粒具有立方结构特征.这与XRD的测量结果以及电子衍射的结果都是一致的.

为了进一步测定Co元素的化学状态,又对退火以后样品的Co元素做了XPS测量,结果见图3.图3的结果显示Co2p_{3/2}和Co2p_{1/2}之间的间距为15.0 eV,这就意味着Co元素是零价的,因为非零价Co元素的Co2p_{3/2}和Co2p_{1/2}之间的间距为15.5 eV^[13].同时可以看到Co2p峰没有出现卫星峰,这也进一步证明了退火以后样品中的Co是零价的,因为非零价Co的XPS谱中显示Co2p峰有卫星峰存在^[12,14].与退火后对比,样品在制备态时其Co2p_{3/2}和Co2p_{1/2}之间的间

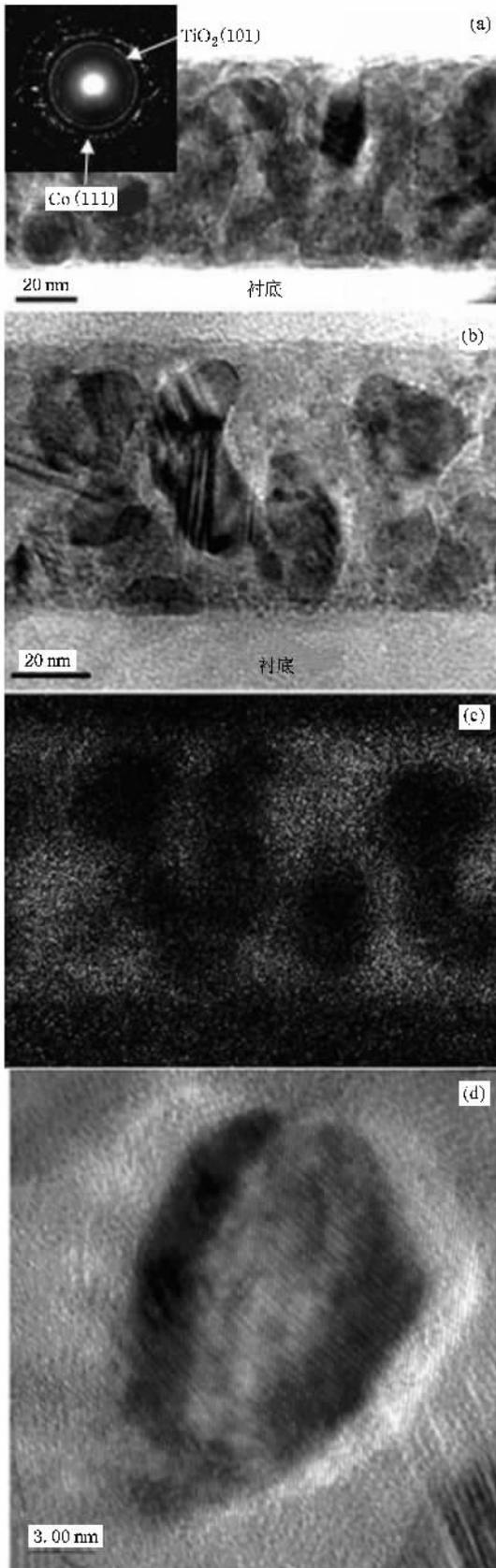


图 2 300 °C退火样品的透射电镜观察

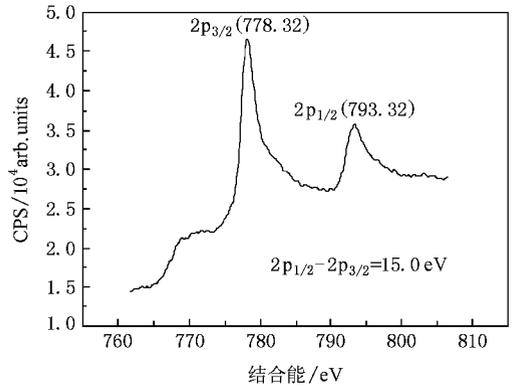


图 3 300 °C退火以后样品的 XPS 谱

距为 15.35 eV,且有卫星峰^[12],相对于文献[13]中 15.5 eV 略小是因为我们的样品中 Co 含量较高所致.所以退火前后样品中 Co 元素的化学状态是不同的.退火使原本具有一定化学价的 Co 变为零价的金属 Co.即退火使 Co 元素从制备态样品中析出形成 Co 颗粒.

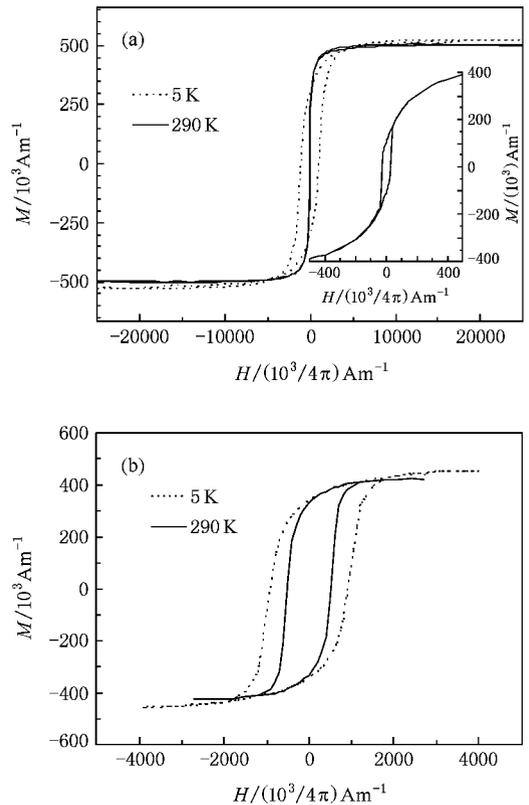


图 4 退火前(a)后(b)样品的磁性测量结果

3.2. 退火对磁性的影响

利用 SQUID 对退火前后样品的磁性进行测量.

测量温度从 5 K 到室温,外加磁场平行于样品表面.测量结果见图(4).

图 4(a)是制备态样品在 5 K 和 290 K 下测量到的样品的磁滞回线,可以清楚地看到样品呈现出铁磁性特征.在 5 K 时样品的矫顽力高达 $(1.1 \times 10^6 / 4\pi) \text{Am}^{-1}$,磁化强度为 $5.24 \times 10^5 \text{Am}^{-1}$ ($1.29 \mu_B/\text{Co}$),而在 290 K 时,样品的矫顽力减小到 $(3 \times 10^4 / 4\pi) \text{Am}^{-1}$,磁化强度虽略有减小,也仍达到 $5.03 \times 10^5 \text{Am}^{-1}$ ($1.24 \mu_B/\text{Co}$).为了精确测定样品的信号,我们在测量了样品以后,又将薄膜腐蚀掉重新测量玻璃衬底的信号,之后两者相减.因此我们得到的是完全来自于薄膜样品的信号,排除了玻璃衬底本身抗磁性因素对测量结果的影响.因为样品中没有发现 Co 颗粒,所以它的磁性应该是本征的.

图 4(b)是 300℃退火以后样品在低温和室温时测量的磁滞回线.可以看出,无论是在低温还是在室温,与退火前相比,饱和磁化强度以及矫顽力都有明显增大.样品在室温和低温时饱和磁矩接近 $1.7 \mu_B/\text{Co}$ 与单质 Co 原子的磁矩相当.并且矫顽力也分别达到了 $(5.1 \times 10^5 / 4\pi) \text{Am}^{-1}$ 和 $(9.1 \times 10^5 / 4\pi) \text{Am}^{-1}$.退火后样品的磁性明显增强是由于大量 Co 颗粒的析

出.这时样品的磁性不再是 $Ti_{0.24}Co_{0.76}O_2$ 的本征磁性,而是源自 Co 颗粒.所以较之制备态的样品而言,退火后样品的磁性明显增强.

4. 结 论

实验结果表明,退火对样品的结构、成分和性能有着巨大的影响.退火使 Co 元素从 $Ti_{0.24}Co_{0.76}O_2$ 母体中大量析出并形成 Co 颗粒,因而样品的磁性能大大增强.样品的结构也有 $Ti_{0.24}Co_{0.76}O_2$ 非晶薄膜结构转变成 Co 颗粒镶嵌在 TiO_2 薄膜中的颗粒膜结构.而且由于 Co 颗粒彼此连接形成了一个渗流网络,所以样品的输运特性也发生了巨大的改变,电阻与温度的测量结果显示其具有金属的导电特征^[15].总体而言,对于高 Co 含量的 TiO_2 基磁性半导体,样品处于一种亚稳态,退火不利于制备本征磁性半导体.

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] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S Y, Koinuma H 2001 *Science* **291** 854
- [2] Geng W T, Kim K S 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125203
- [3] Sullivan J M, Erwin S C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 144415
- [4] Kennedy R J, Stampe P A, Hu E, Xiong P, von Molnar S, Yan Xin 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2832
- [5] Kim J Y, Park J H, Noh B G, Oh S J, Yang J S, Kim D H, Bu S D, Noh T W, Lin H J, Hsieh H H, Chen C T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 017401
- [6] Shinde S R, Ogale S B, Higgins J S, Zheng H, Millis A J, Kulkarni V N, Ramesh R, Greene R L, Venkatesan T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 166601
- [7] Yang Z X, Liu G, Wu R Q 2003 *Phys. Rev. B* **67** 060402
- [8] Stampe P A, Kennedy R J, Xin Y, Parker J S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7864
- [9] Song H Q, Chen Y X, Ren M J, Ji G 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54**

369 (in Chinese) [宋红强、陈延学、任妙娟、季刚 2005 物理学报 **54** 369]

- [10] Shinde S R, Ogale S B, Das Sarma S, Simpson J R, Drew H D, Lofland S E, Lanci C, Buban J P, Browning N D, Kulkarni V N, Higgins J, Sharma R P, Greene R L, Venkatesan T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115211
- [11] Kim D H, Yang J S, Kim Y S, Noh T W, Bu S D, Baik S I, Kim Y W, Park Y D, Pearton S J, Kim J Y, Park J H, Lin H J, Chen C T, Song Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014440
- [12] Song H Q, Yan S S, Mei L M, Ma X L, Liu J P, Wang Y, Zhang Z 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 123903
- [13] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [14] Chai J W, Pan J S, Wang S J, Huan C H A, Chen J S, Xu S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 222505
- [15] Song H Q, Wang Y, Yan S S, Mei L M, Zhang Z 2007 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **312** 53

Effect of annealing on the high Co-doped $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ magnetic semiconductor^{*}

Song Hong-Qiang^{1,2)†} Wang Yong^{3,4)} Yan Shi-Shen²⁾ Mei Liang-Mo²⁾ Zhang Ze⁵⁾

1) *Department of Space Science and Applied Physics, Shandong University at Weihai, Weihai 264209, China*

2) *School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China*

3) *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

4) *School of Engineering, the University of Queensland, QLD 4072, Australia*

5) *Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*

(Received 9 October 2007 ; revised manuscript received 19 November 2007)

Abstract

High Co doping concentration $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ magnetic semiconductor films were prepared by rf co-sputtering and then annealed for 2 hours at 200°C, 300°C and 400°C respectively. Microstructure and composition analysis by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that the films were in the metastable state and the annealing has large effect on their microstructure, composition and magnetism.

Keywords : magnetic semiconductor, annealing, magnetism

PACC : 7550P, 6170A, 7490

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10234010 and 50102019).

[†] E-mail : hqsong@sdu.edu.cn