

Ni_{1-x}Mn_xO 稀磁半导体的磁性研究

王超,洪德雄,杨晓喻,方明亮,蔡亮,陈琳,闫文盛

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,安徽合肥 230029)

摘要:通过 X 射线吸收近边结构(XANES)、超导量子干涉仪和第一性原理计算研究了脉冲激光沉积法(PLD)制备的 Ni_{1-x}Mn_xO (0.01 ≤ x ≤ 0.05)薄膜的微观结构和磁学性质. X 射线吸收近边结构表明,当 x ≤ 0.03 时,掺杂的 Mn 替代了 NiO 晶格中的 Ni 原子,并且以混合价态(+2/+3)的形式存在.当 x > 0.03 时,掺杂的部分 Mn 离子形成了类 Mn₂O₃ 杂相.磁性测量表明,随着 Mn 含量从 0.01 增加到 0.03, Ni_{1-x}Mn_xO 薄膜的饱和磁矩从 0.3 μ_B/Mn 增加到了 0.45 μ_B/Mn.基于第一性原理计算,我们提出 Mn³⁺ 离子之间通过 Ni 空位表现出了铁磁性耦合, Mn²⁺ 离子之间则通过超交换作用表现出了反铁磁耦合.

关键词: Mn 掺杂 NiO; XAFS; 室温铁磁性

中图分类号: X131.2; O614.24+1 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.08.006

引用格式: Wang Chao, Hong Dexiong, Yang Xiaoyu, et al. Magnetic properties of Ni_{1-x}Mn_xO diluted magnetic semiconductor[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(8):667-671.

王超,洪德雄,杨晓喻,等. Ni_{1-x}Mn_xO 稀磁半导体的磁性研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(8):667-671.

Magnetic properties of Ni_{1-x}Mn_xO diluted magnetic semiconductor

WANG Chao, HONG Dexiong, YANG Xiaoyu, FANG Mingliang,
CAI Liang, CHEN Ling, YAN Wensheng

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

Abstract: The microstructural and magnetic properties of Ni_{1-x}Mn_xO (0.01 ≤ x ≤ 0.05) thin films prepared by pulsed laser deposition (PLD) were studied by combining X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy, superconducting quantum interference device (SQUID) and first-principles calculations. XANES results at Mn K-edge show that at the low Mn doping level of x ≤ 0.03, the Mn ions in the mixed oxidation valence state (+2/+3) are incorporated substitutionally into the NiO host, while at higher doping level of x > 0.03 Mn₂O₃-like impurity phase is formed. Magnetization measurements indicate that the saturation magnetic moment of Ni_{1-x}Mn_xO film increases from 0.3 to 0.45 μ_B/Mn as the Mn content rises from 0.01 to 0.03. It is proposed that interactions between Mn³⁺ ions mediated by Ni vacancies exhibit ferromagnetic coupling, while interactions between Mn²⁺ ions exhibit antiferromagnetic coupling through superexchange interaction.

Key words: Mn-doped NiO; XAFS; room temperature ferromagnetism

收稿日期:2014-05-15;修回日期:2014-06-08

基金项目:国家自然科学基金(U1332131)资助.

作者简介:王超,男,1986年生,博士.研究方向:凝聚态物理. E-mail: chaowng@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:闫文盛,博士/副研究员. E-mail: ywsh2000@ustc.edu.cn

0 引言

稀磁半导体(DMS)兼有铁磁性和半导体双重特性,在未来的自旋电子器件中有着广泛的应用前景,是当前物理学家和材料学家的研究热点^[1]. 自 Dietl 等^[2]利用平均场理论预言过渡金属掺杂的宽带隙氧化物半导体具有室温铁磁性以来,人们已经在过渡金属掺杂的 TiO_2 ^[3], ZnO ^[4], Cu_2O ^[5], SnO_2 ^[6], In_2O_3 ^[7]等氧化物稀磁半导体中观察到了室温铁磁性. 然而,这些氧化物稀磁半导体大多是 n 型半导体. 鉴于 p-n 结和自旋-LEDs 等器件在未来自旋电子器件中的重要地位,人们渴望制备出具有室温铁磁性的 p 型氧化物稀磁半导体^[8]. 从基础研究来讲,探讨 p 型氧化物稀磁半导体的铁磁性机理也将丰富人们对氧化物稀磁半导体磁性起源的认知.

NiO 是一种反铁磁性的 Mott-Hubbard 绝缘体,在微电子学中已被广泛使用. 由于 NiO 具有引入 Ni^{2+} 空位或者其他阳离子后易形成 p 型半导体的特性,因此为人们制备出 p 型氧化物稀磁半导体带来了曙光^[9]. 近年来,人们已经通过各种物理和化学方法制备出了具有室温铁磁性的 NiO 基稀磁半导体. 然而,正如其他稀磁半导体一样,其铁磁性的来源机理尚不清楚. 例如, Wang 等^[10]通过化学共沉淀法及退火处理获得具有室温铁磁性的 Fe 掺杂 NiO 纳米颗粒,认为其铁磁性起因于样品中的铁磁团簇. Li 等^[11]通过溶胶凝胶法及退火处理制备出了 Li, Mn 共掺杂的 NiO 薄膜,发现其居里温度强烈依赖于掺 Li 浓度,认为空穴载流子在磁性调控过程中扮演着重要的角色. 在先前的研究工作^[12]中,我们通过共掺杂 Li 原子的方法有效调控 Mn 掺杂 NiO 的饱和磁矩,提出了“铁磁性价带依赖”的机理来解释观测到的磁性结果. 很显然,进一步深入了解 NiO 基稀磁半导体的磁性机理对于促进它们在未来自旋电子学中的实际应用至关重要. 众所周知,掺杂磁性离子的浓度将会显著改变氧化物稀磁半导体的磁学性质和微观结构,为人们深入了解氧化物基稀磁半导体的磁性起源提供了一个有效途径.

本文通过脉冲激光沉积法(PLD)制备出了具有室温铁磁性的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 半导体. 利用 X 射线吸收近边结构(XANES)和第一性原理计算研究了其微观结构和铁磁性之间的内在联

系. 结合 Mn 原子的占位特点和价态特征讨论其具有室温铁磁性的微观机理.

1 实验

$\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜样品的 PLD 制备过程如下: Si (100)面衬底采用 Shiraki 化学法清洗,高纯的 NiO 和 Mn 粉按所需要的比例充分混合并在 1 473 K 下制备成靶材. 所有的薄膜都是在 650 °C、氧压为 1×10^{-4} Pa 氛围中进行沉积,然后在空气中 800 °C 下退火 2 h. 采用的激光器为 KrF 受激准分子激光器,其波长为 248 nm,重复频率为 5 Hz. 薄膜的厚度近 250 nm, XRD 确定其晶体结构为 NaCl 型晶体结构,扫描电镜结果表明组成薄膜的颗粒尺寸为 80~100 nm(图 2 的内插图),与 Lin 等^[13]报道的 Fe 掺杂 NiO 类似. 室温下磁性测试采用超导量子干涉仪,场强为 7.958×10^5 A/m. 霍尔效应测试结果表明,样品的载流子为空穴,且载流子浓度约为 1.016 cm^{-3} ,表明了制备出的样品是 p 型半导体. 样品的 Mn K 边的 X 射线吸收近边结构(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 LYTLE 探测器采集的. 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 Si(111)平面双晶.

2 结果与讨论

图 1(a)显示了 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 的 Mn K 边 XANES 谱和 NiO 薄膜的 K 边 XANES 谱. 很显然,当 $x \leq 0.03$ 时, $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜的 Mn K 边 XANES 均表现出与 NiO 的 K 边 XANES 谱相似的谱线特征峰(A, B 和 C): A 峰对应的是电子从 1s 到 Mn 3d 和 O 2p 杂化能级的跃迁; B 峰对应的是电子从 1s 到 4p 的能级跃迁; C 是 Mn 与近邻原子所形成的多重散射峰. 这表明在 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜中, Mn 原子占据了 NiO 的 Ni 格点位置. 当掺杂 Mn 原子浓度大于 0.03 时, $\text{Ni}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$ 的 X 射线吸收近边结构中出现了对应于 Mn_2O_3 的特征峰 B1,表明了 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$ 中,掺杂 Mn 原子除了占据 Ni 原子格点位置外,也形成了与 Mn_2O_3 相类似的杂相. XANES 不仅可以确定特定原子的空间

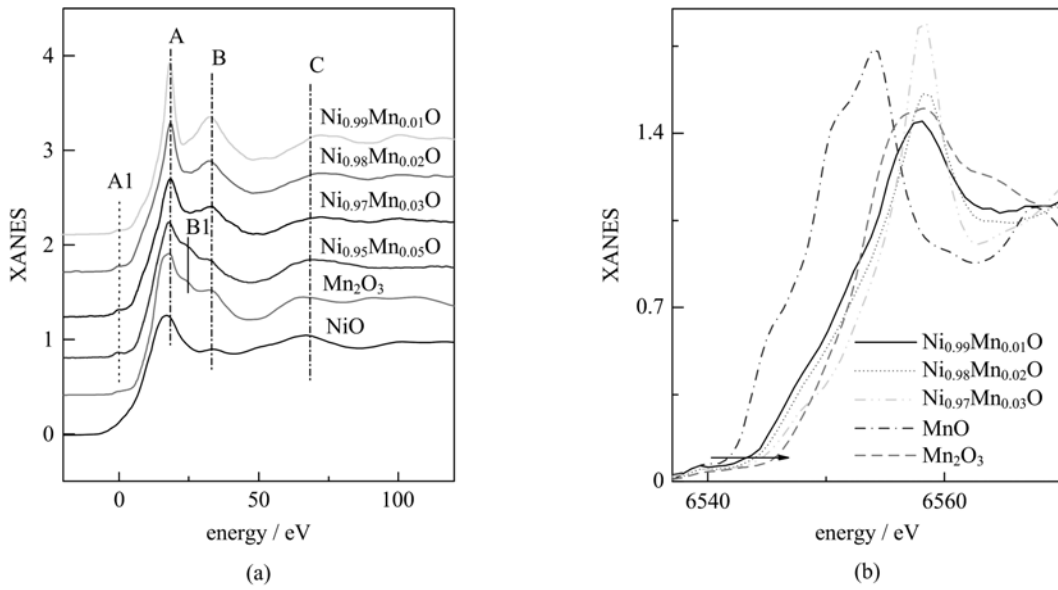
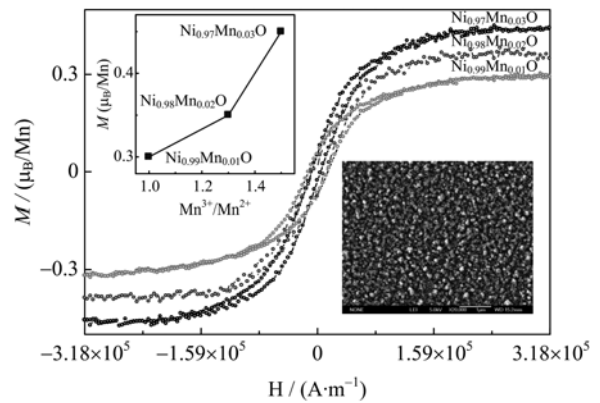


图 1 Ni_{1-x}Mn_xO、Mn₂O₃ 和 NiO 的 Mn 和 Ni K 边谱 (a), 放大的 Ni_{1-x}Mn_xO、MnO 和 Mn₂O₃ 的吸收边 (b)
 Fig. 1 The Mn and Ni K-edge XANES spectra of Ni_{1-x}Mn_xO, Mn₂O₃ and NiO (a), and the magnified near-edge region of XANES spectra (b)

局域结构特征,也可以研究特定原子的价态变化特点^[14-16].为了进一步研究 Ni_{1-x}Mn_xO 中 Mn 原子的价态特点,我们在图 1(b)显示了 Mn 的吸收边随 Mn 含量增加的变化规律.从图 1(b)中我们观察到, Ni_{1-x}Mn_xO 中 Mn 原子的吸收边介于 MnO(+2) 和 Mn₂O₃(+3)之间,暗示了替代位的 Mn 离子的价态为+2 价和+3 价的混合价态.另外,随着 Mn 掺杂浓度的增加, Mn 的吸收边位置逐渐向高能方向移动,这表明随着 Mn 掺杂浓度的增加, Mn³⁺ 离子的比重增大.以 MnO 和 Mn₂O₃ 的吸收边为参考点,利用线性关系进一步估算出随着 Mn 含量的增加,样品中 Mn³⁺ 与 Mn²⁺ 的相对比例从 1.0 增加到 1.3 和 1.6.

图 2 显示了 Ni_{1-x}Mn_xO 的磁学性质随 Mn 掺杂浓度的变化关系.很显然, Ni_{1-x}Mn_xO 均呈现出了完好的磁滞回线,表明这些薄膜样品具有室温铁磁性.由于组成薄膜样品的颗粒尺寸为 80~100 nm(图 2 的 SEM),Makhlouf 等^[17]报道的 NiO 的尺寸效应不能有效解释 Ni_{1-x}Mn_xO 的磁性来源.由其内插图进一步可知,随着 Mn³⁺ 的相对含量增加,样品的饱和磁矩(M_s)从 0.3 μ_B/Mn 增加到了 0.45 μ_B/Mn,意味着 Ni_{1-x}Mn_xO 的磁学性质与其掺杂离子的价态之间有着密切联系.

综合上述结果,我们知道 Ni_{1-x}Mn_xO 薄膜样品中不存在能导致铁磁性产生的与 Mn 相关的杂相.



左上角插图是饱和磁矩随 Mn³⁺/Mn²⁺ 的变化曲线, 右下角是 Ni_{0.98}Mn_{0.02}O 薄膜的 SEM 图

图 2 Ni_{1-x}Mn_xO 样品在室温下的 M-H 曲线

Fig. 2 M-H curves of Ni_{1-x}Mn_xO at room temperature

因此, Ni_{1-x}Mn_xO 的室温铁磁性是本征的.由于 Ni_{1-x}Mn_xO 的空穴载流子浓度较低(约 1 016 cm⁻³),RKKY 理论不能有效地解释其磁性起源.此外,由于样品的饱和磁化强度小于 0.5 μ_B/Mn, Mn²⁺ 和 Mn³⁺ 之间的双交换作用也不能解释其具有室温铁磁性的微观机理(否则样品的饱和磁化强度至少应大于 4.5 μ_B/Mn).相应的,束缚磁化极子模型(BMP)^[18]则是能有效解释其磁性机理的候选者.众所周知, NiO 是典型的非化学计量阳离子氧化物^[19],加之 PLD 制备方法是一个非平衡过程,因此,在制备过程中很容易产生 Ni 空位.我们的电感

耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)分析表明, $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 中 Ni 与 O 原子的比例为 0.9:1, 暗示了样品中存在着大量的 Ni 空位. 相应的, 样品中的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 比例不会显著受到氧空位的影响. 由于样品的磁性显著依赖于掺杂离子的空间分布特征, 我们通过 VASP^[20] 软件计算了具有 Ni 空位的 Mn 掺杂 NiO 构型中 Mn 原子的形成能, 研究了不同价态的 Mn 原子在 NiO 基体中的分布特点. 执行 VASP 时, 运用的平面波是投影增强的平面波基^[21], 并添加广义梯度近似的非局域修正^[22]. 第一性原理的总能计算表明, 由于带正电的 Mn^{3+} 和带负电的 Ni 空位之间的库仑作用, Ni 空位倾向存在于 Mn^{3+} 的第一近邻. 换言之, Ni 空位倾向于靠近 Mn^{3+} 而远离 Mn^{2+} . 相类似的现象在 Co 掺杂 TiO_2 中也报道过: 带正电的 Co^{2+} 和带负电的 O 空位也易于聚集. 众所周知, 掺杂离子在半导体中的分布特征依赖于价态: 当掺杂离子的价态与半导体阳离子的价态相同时, 掺杂离子容易团聚在一起, 形成富集区. 在 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜中, 替代 Ni^{2+} 的 Mn^{2+} 处于电中性, 而 Mn^{3+} 带正电. 替代位的 Mn^{2+} 倾向于聚集在一起, 而替代位的 Mn^{3+} 则倾向于分散在整个 NiO 晶格中(图 3). 因此, 在形成的以 Ni 空位为中心的 BMP 模型中, 邻近的 Mn^{3+} 离子之间通过与 Ni 空位之间的相互作用表现出铁磁性耦合^[12]. 相反, 远离 Ni 空位的 Mn^{2+} 离子之间则是反铁磁相互作用(图 3). 因此, 增加 Mn^{3+} 离子的相对浓度意味着更多的 Mn^{3+} 离子参与铁磁性相互作用, 从而导致 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 的饱和磁化强度随着 Mn 含量的增加而变大(图 2). 值得注意的

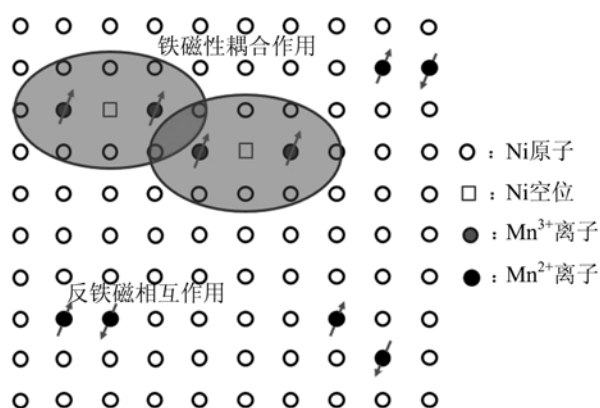


图 3 在 NiO 晶格中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 相互作用的示意图

Fig. 3 The schematic diagram of interactions between Mn^{3+} and Mn^{2+} in NiO lattice

是, Mn^{3+} 离子和 Mn^{2+} 离子在 NiO 基体中的这种分布特征有效抑制了 Mn^{3+} 离子和 Mn^{2+} 离子之间的双交换作用. 因此, Mn^{3+} 离子和 Mn^{2+} 离子之间的双交换作用不会显著影响 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 的磁学性质.

3 结论

我们利用 XANES 和第一性原理计算研究了 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜的微观结构和磁学性质随 Mn 掺杂浓度的变化规律. XANES 分析结果表明, 掺杂的 Mn 都是以混合价态(+2/+3)的形式占据了 NiO 晶格中 Ni 的位置, 且随着 Mn 掺杂含量的增加 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的相对比例显著增加. 基于磁性测试和第一性原理的形成能计算, 我们认为 Mn^{3+} 离子之间通过 Ni 空位表现出了铁磁性耦合, Mn^{2+} 离子之间则通过超交换作用表现出了反铁磁耦合.

参考文献 (References)

- [1] Liu C, Yun F, Morkoc H. Critical review of ferromagnetism in ZnO and GaN: A Review [J]. Journal of Material Science; Materials in Electronics, 2005, 16:555-597.
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. Science, 2000, 287(5455): 1 019-1 022.
- [3] Akdogan N, Nefedov A, Zabel H, et al. High-temperature ferromagnetism in Co-implanted TiO_2 rutile [J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2009, 42(11):115 005-115 015.
- [4] Wu K, Jiang J, Tang K, et al. Influences of the type of dopant and substrate on ferromagnetism in ZnO: Mn [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 355:51-57.
- [5] Soon A, Wallman J, Delley B, et al. Early transition metal dopants in cuprous oxide: To spin or not to spin [J]. Current Applied Physics, 2013, 13(8): 1 707-1 712.
- [6] Lamrani A F, Belaiche M, Benyoussef A, et al. Electronic structures and ferromagnetism of SnO_2 (rutile) doped with double-impurities: First-principles calculations [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(1):013910-013915.
- [7] Ait-El-Aoud Y, Hickey M C, Kussow A, et al. Ferromagnetism in post-annealed sputtered Cr-doped In_2O_3 thin films [J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 2013, 210(12):

- 2 644-2 649.
- [8] Tiwari A, Bhosle V M, Ramachandran S, et al. Ferromagnetism in Co doped CeO₂: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(14): 142 511-142 513.
- [9] Kuiper P, Kruizinga G, Ghijsen J, et al. Character of holes in Li_xNi_{1-x}O and their magnetic-behavior [J]. Physical Review Letters, 1989, 62(2): 221-224.
- [10] Wang J F, Cai J N, Lin Y H, et al. Room-temperature ferromagnetism observed in Fe-doped NiO [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87 (20): 202 501-202 503.
- [11] Lin Y H, Kobayashi M, Zhao R, et al. Tunable ferromagnetism in Ni_{0.97-y}Mn_yO thin films with hole doping and their electronic structures [J]. Physical Review B, 2011, 83(19): 193 105-193 108.
- [12] Yan W, Sun Z, Li Z, et al. Valence state-dependent ferromagnetism in Mn-doped NiO thin films [J]. Advanced Materials, 2012, 24(3): 353-357.
- [13] Lin Y H, Zhao R, Nan C W, et al. Enhancement of ferromagnetic properties of NiO: Fe thin film by Li doping [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(20): 202 501-202 503.
- [14] Wu Z Y, Ouvrard G, Moreau P, et al. Interpretation of preedge features in the Ti and S K-edge X-ray-absorption near-edge spectrain the layered disulfides TiS₂ and TaS₂[J]. Physical Review B, 1997, 55(15): 9 508-9 513.
- [15] Sikora M, Kapusta C, Knizek K, et al. X-ray absorption near-edge spectroscopy study of Mn and Co valence states in LaMn_{1-x}Co_xO₃ (x = 0 ~ 1) [J]. Physical Review B, 2006, 73(9):094426-094430.
- [16] Sun Z, Yan W, Yao T, et al. XAFS in dilute magnetic semiconductors [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(38):13 779-13 801.
- [17] Makhlof S A, Parker F T, Spada F E, et al. Magnetic anomalies in NiO nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(8):5 561-5 563.
- [18] Coey J, Venkatesan M, Fitzgerald C. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides [J]. Nature Materials, 2005, 4(2): 173-179.
- [19] Adler D, Feinleib J. Electrical and optical properties of narrow-band materials [J]. Physical Review B, 1970, 2(8): 3 112-3 134.
- [20] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11 169-11 186.
- [21] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17 953-17 979.
- [22] Perdew J P, Wang Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas [J]. Physical Review B, 1992, 46(20): 12 947-12 954.