

Mn 和 Fe 掺杂 SnO₂ 的水热合成与磁结构研究

刘见芬^{1,3}, 柴平¹, 王中利¹, 刘孝娟¹, 邢献然², 孟健¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春, 130022;
2. 北京科技大学物理化学系, 北京 100083; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 采用水热法合成了 Sn_{1-x-y}Mn_xFe_yO₂ (0 ≤ x ≤ 0.10, 0 ≤ y ≤ 0.10) 稀磁半导体. 通过 XRD, Raman, TEM, SQUID 和 Mössbeaur 等技术对化合物进行了结构和性能的表征. 结果表明, XRD 中没有出现第二相的沉积, Raman 光谱中出现了 Mn 位于 SnO₂ 晶格中的局域模式. 磁性测试结果表明, 当 x = 0.10, y = 0 时, 样品在低温下具有较强的磁化强度, 但室温下其磁化强度急剧降低. 而 y = 0.10, x = 0 时, 样品的磁化强度和矫顽力都比较小, 但随温度的改变变化不大, Mössbeaur 谱测试结果表明, 其中的 Fe 一部分是铁磁耦合的, 拟合得到超精细场和同质异能移等参数表明, 铁磁性来源于 Fe 替代 SnO₂ 本征性能. Mn 和 Fe 共同掺杂的样品的磁化强度随 x 的减少和 y 的增加而减少, 矫顽力却相对于单一元素掺杂的样品大大增加.

关键词 稀磁半导体; SnO₂; 水热法; 铁磁性

中图分类号 O613.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-0806-05

稀磁半导体(DMS)是指由磁性过渡族金属元素或稀土金属元素部分替代 II-VI 族、VI-VI 族、II-V 族或 III-V 族等半导体中的非磁性元素后所形成的一类新型半导体合金材料. 这类材料由于磁性元素的引入而具有一系列不同于普通半导体的奇异性质(如巨塞曼分离等), 从而吸引了许多研究者的兴趣^[1~8]. 但这些 DMS 中绝大多数的居里温度都很低, 限制了其应用和发展. Dietl 等^[9]通过理论计算证明, p 型 DMS 的居里温度可达到室温以上. 计算结果也表明, 以宽带隙半导体为基体的 DMS, 其铁磁性更加稳定(如 ZnO, GaN 等^[10,11]). 2001 年, 具有室温铁磁性的 Co: TiO₂ 薄膜的报道引起了人们的广泛关注^[12]. 由于 SnO₂ 的结构和金红石型的 TiO₂ 结构相似, 是一个宽禁带半导体(~3.6 eV), 同时 SnO₂ 中由于一些本征缺陷使得 SnO₂ 中的电子密度大, 通过 Sb 掺杂其载流子浓度可达到 10²¹ cm⁻³, 载流子的有效质量为 1.3 m_e (m_e 为电子质量). 高的载流子浓度和较大的有效质量是产生磁性交换作用的重要因素, 以这些载流子为媒介, 磁性离子之间可以间接耦合, 产生铁磁性. 尤其 Ogale 等^[13]报道用 PLD 法合成的 Co 掺杂的 SnO₂ 基磁性半导体饱和磁矩可达到 7.5 μ_B/Co 之后, 对过渡金属掺杂 SnO₂ 的稀磁半导体的研究也引起了许多研究者的兴趣. Coey 等^[14]采用 PLD 法合成了 Fe 掺杂的 SnO₂ 薄膜, 发现室温下饱和磁矩可达到 1.8 μ_B/Fe, 居里温度可达到 610 K. Fitzgerald 等^[15]采用高温固相烧结法合成了 Fe, Co 和 Mn 掺杂 SnO₂ 的稀磁半导体, Fe 和 Mn 掺杂的稀磁半导体具有室温铁磁性. 我们在实验过程中发现, 水热法合成 Mn 掺杂 SnO₂ 稀磁半导体在低温具有较强的磁性, 而 Fe 掺杂的系列样品的磁性较弱. 本文采用水热法合成了 Mn 和 Fe 及其两种元素共同掺杂的 SnO₂ 基磁性半导体, 实验发现 Mn 和 Fe 的掺杂摩尔分数都可达到 10%, Mn 掺杂的样品的磁化强度较大, 而 Fe 掺杂的样品的磁化强度较小, 两种元素共同掺杂后磁化强度介于两者之间, 而矫顽力却大大增加.

1 实验部分

1.1 Sn_{1-x-y}Mn_xFe_yO₂ 的合成

以 SnCl₄ · 5H₂O (A. R. 级) 和过渡金属的盐 [Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O, FeCl₃ · 6H₂O] 为原料, 按不同

收稿日期: 2006-10-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20331030, 20671088, 20601026)资助.

联系人简介: 孟健(1956 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事无机固体材料研究. E-mail: jmeng@ciac.jl.cn

掺杂比例将 0.001 mol(Sn⁴⁺ + Mn²⁺) 溶于 20 mL 水和乙醇的混合溶液中(体积比为 1:1), 加入 6 mL 2 mol/L NaOH, 出现乳浊液, 搅拌 30 min, 将乳浊液转入不锈钢反应釜中, 在 160 °C 加热 24 h 后取出, 冷却, 洗涤至中性, 在 50 °C 烘干得到样品.

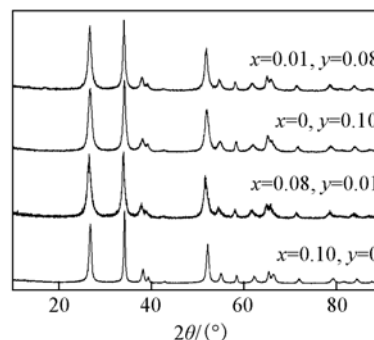
1.2 Sn_{1-x-y}Mn_xFe_yO₂ 的表征

采用日本理学 Rigaku D/max-II B 型 X 射线衍射仪测定样品的 XRD 谱, 铜靶($\lambda = 0.1542$ nm), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 20 mA, 扫描速度为 2°/min. 采用 JEM JEOL 2010 型透射电镜(TEM)在加速电压为 200 kV 下进行 TEM 照相和选区电子衍射(SAED)分析. 拉曼光谱利用 Renishaw 2000 型仪器测定, Ar 离子激光器, 发射波长为 514.5 nm. 样品的低温和高温磁滞回线($M-H$)在 SQUID 系统下测定. Mössbauer 谱用 MS-500(英国牛津公司)等加速谱仪测定, α -Fe 定标.

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射(XRD)分析

图 1 是 Sn_{1-x-y}Mn_xFe_yO₂ 的 X 射线衍射图. 所有样品都属于锡石矿型的 SnO₂ 的衍射, 没有第二相的沉积. 掺杂浓度远远超过了 XRD 的检测浓度(摩尔分数为 1%), 表明 Mn 和 Fe 替代了 Sn 的格位, 进入了 SnO₂ 的晶格. 采用水热方法合成 Mn 和 Fe 掺杂 SnO₂ 时, Mn 在 SnO₂ 中的溶解远远超过了现有的一些文献报道的结果($x \leq 5\%$)^[16]. 这可能是由于在水热合成过程中非平衡过程促进了 Mn 的溶解所致.



2.2 TEM 及 SAED 分析

图 2 给出了 4 个样品的 TEM 照片和 SAED 分析结果. Sn_{0.90}Mn_{0.10}O_{2.8} 为纳米束状结构, 纳米束的大小约为 50 nm 宽, 200 nm 长, 纳米束由 2~4 nm 宽的小纳米棒组成. 电子衍射呈现出非常规整的单晶衍射. Sn_{0.90}Fe_{0.10}O_{2.8} 为 50 nm 左右的单晶纳米粒子. Sn_{0.91}Mn_{0.08}Fe_{0.01}O_{2.8} 为细小的多晶纳米棒结构, Sn_{0.91}Fe_{0.08}Mn_{0.01}O_{2.8} 也为多晶纳米棒, 但前者的纳米棒较长, 后者的纳米棒较短粗. 从 4 个样品的形状分析, Mn 有利于取向生长, 形成纳米棒和纳米束, Fe 不利于取向生长, 趋向于生成球状粒子. Fe 和 Mn 单独掺杂得到的是单晶样品, 而两种元素共同掺杂则得到的是多晶样品, 其影响因素还有待于进一步研究.

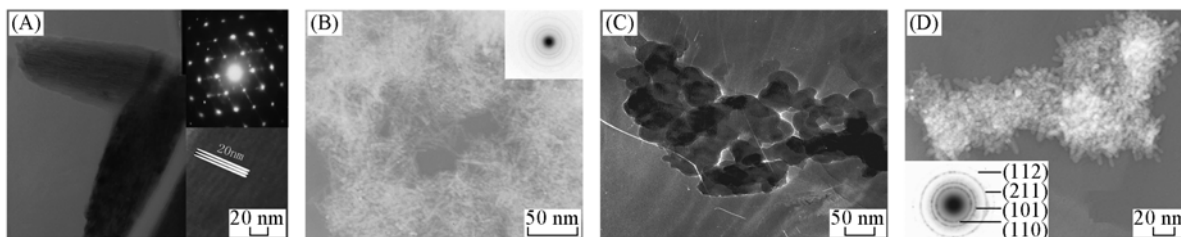


Fig. 2 TEM images and SAED patterns (inset) of Sn_{1-x-y}Mn_xFe_yO₂ samples

(A) Sn_{0.90}Mn_{0.10}O_{2.8}; (B) Sn_{0.91}Mn_{0.08}Fe_{0.01}O_{2.8}; (C) Sn_{0.90}Fe_{0.10}O_{2.8}; (D) Sn_{0.91}Fe_{0.08}Mn_{0.01}O_{2.8}.

2.3 激光拉曼(Raman)光谱分析

拉曼光谱是一种分析纳米材料缺陷和掺杂离子引起的局域振动模式缺陷的有效方法. 金红石型 SnO₂ 属于 D_{4h}^{14} 空间群, 根据文献[17]报道, SnO₂ 在 Brillouin 区的 Γ 点的振动模式为

$$\Gamma = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$$

其中 B_{1g} , E_g , A_{1g} 和 B_{2g} 是拉曼活性模式, 根据第一有序原理应该观察到相对应的 4 个拉曼吸收峰.

图 3 给出了 Sn_{0.90}Mn_{0.10}O_{2.8} 的拉曼光谱. 在 488 ~ 608 cm⁻¹ 处出现了 2 个基本的吸收峰, 分别属于 A_{1g} 和 B_{2g} 振动模式. 同时在 702 cm⁻¹ 处也出现了非拉曼活性峰, 且其相对强度较大, 而由表面尺寸等

效应激活的非活性峰不可能产生如此强的拉曼散射. 考虑到杂质掺入到晶格中可能引起杂质局域模式的振动. 由于杂质离子与原有化合物中的阳离子在晶体中具有相同的晶体场对称性, Mn 处于 Sn 的格位上, 因 Mn 的分子量比 Sn 小, 因而在高频区可望出现 Mn 的局域模式. 故可以运用质量缺陷方程 (1) 进行简单的估算.

$$\omega = \omega_M [(1 - f\varepsilon)/(1 - \varepsilon)] \quad (1)$$

式中 ω_M 是 SnO_2 中最大振动模式的 TO 模式, $\varepsilon = 1 - M_{\text{Mn}}/M_{\text{Sn}} = 0.54$, f 是光学和声学模式的态密度的相对值. 根据文献 [18] 报道的 TiO_2 的 $f = 0.72$, 因 SnO_2 的结构与 TiO_2 的结构相似, 我们取 $f = 0.72$ 进行估算. 将该值代入方程 (1) 计算得到振动频率 700.8 cm^{-1} , 与拉曼光谱中观察到的振动频率

702 cm^{-1} 符合得很好, 因此我们把 702 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Mn 进入 SnO_2 晶格的局域模式. 同时 608 cm^{-1} 处的吸收峰随着掺杂浓度的增加向低波数方向移动, 这表明 Sn—O 的振动频率随着掺杂浓度的增加而减小. 在此体系中振动频率的减小可能有两种原因: 一是由于 Mn 的替代减少了 Sn—O 的数量; 另一个原因是 Mn 在晶格中具有可变价态, 使得 Mn 的极化能力比 Sn 强, 从而降低了 Sn—O 键的振动频率.

2.4 磁性分析

图 4 和图 5 分别为 4 个样品在 5 和 300 K 下的磁滞回线. 由图 4 可知, 样品 $\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2.5}$ 和 $\text{Sn}_{0.91}\text{Mn}_{0.08}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{2.5}$ 呈现明显的磁滞环, 表明样品在 5 K 下具有铁磁性, 而 $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2.5}$ 的磁化强度和矫顽力都特别小, 在高磁场出现线性成分, 表明其中的 Fe 有一部分是顺磁的. $\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2.5}$ 在 5 K 下的磁化强度较强, 可达 $6 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 矫顽力为 $5.8 \times 10^4 \text{ A/m}$, 但室温下磁化强度和矫顽力都明显减小. $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2.5}$ 在 5 K 和室温下的磁化强度都较弱, 温度升高对其影响较小. $\text{Sn}_{0.91}\text{Mn}_{0.08}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{2.5}$ 在 5 K 下的磁化强度相对 $\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2.5}$ 降低, 约为 $4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 而矫顽力却大大增加, 为 $9.4 \times 10^4 \text{ A/m}$, 300 K 下的磁化强度和矫顽力也明显降低, 但比 $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2.5}$ 大. $\text{Sn}_{0.91}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_{2.5}$ 的磁

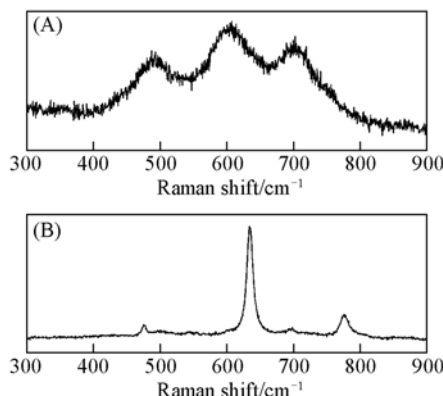


Fig. 3 Raman spectra of $\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (A) and bulk SnO_2 (B) samples

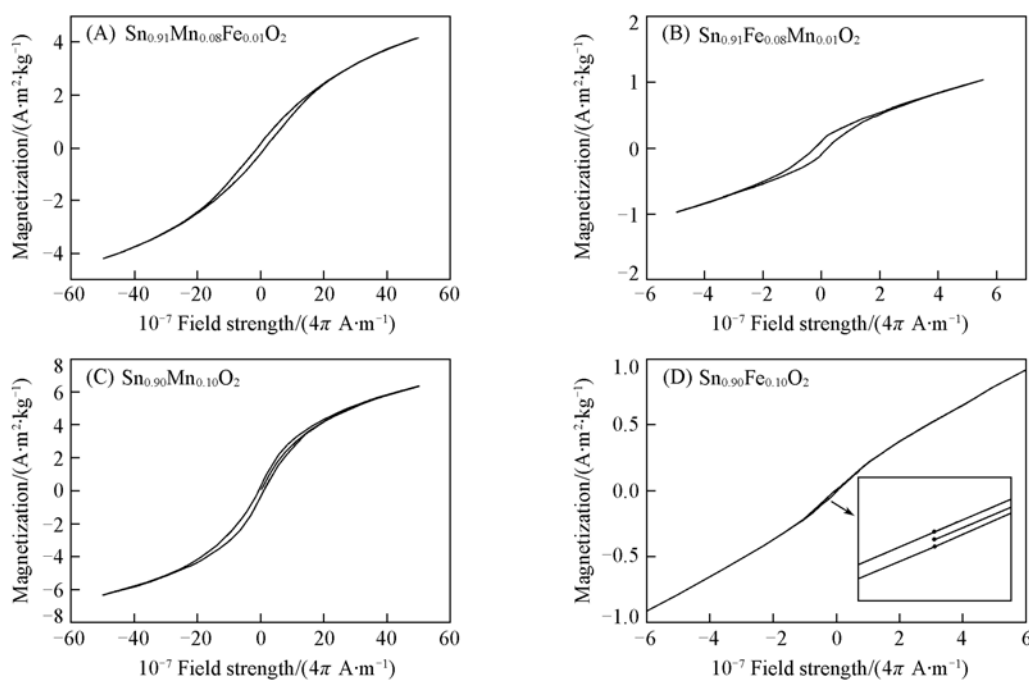


Fig. 4 M vs. H data of $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_x\text{O}_{2.5}$ samples at 5 K

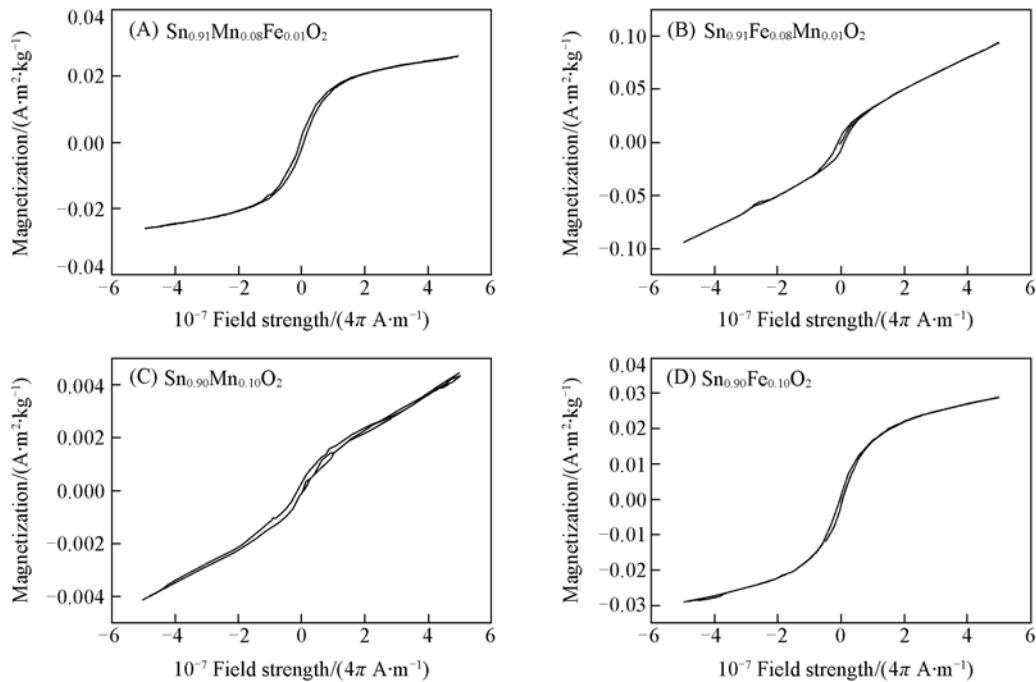


Fig. 5 M vs. H data of $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_{2-\delta}$ samples at 300 K

化强度相对 $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ 增加, 约为 $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 矫顽力也增加, 约为 $1.67 \times 10^4 \text{ A/m}$, 在 300 K 下的磁化强度和矫顽力都较小. 表明 Mn 掺杂 SnO_2 的磁化强度大, Fe 掺杂样品的磁化强度和矫顽力都小. Mn 和 Fe 共同掺杂后样品的矫顽力大大增加, 这与 Kim 等^[19]发现的 Co/Fe 掺杂 TiO_2 的样品比单纯 Co 或 Fe 掺杂样品的矫顽力增加一致. Mn 和 Fe 掺杂样品的磁化强度的差别可能是由于两种原子的价态变化造成的. 前文^[16]曾发现, Mn 的掺杂浓度增加, Mn 的氧化态也增加, 从而使得体系中 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 共存. 体系中 Mn-Mn 之间可以通过载流子诱导铁磁交换, 同时 Mn^{2+} -O-Mn³⁺ 之间产生铁磁的双交换作用, 其磁化强度增加. 而在 Fe 掺杂体系中 Fe 是以 Fe^{3+} 形式存在的, 在体系中存在变价, 从而使得磁化强度较小.

2.5 Mössbauer 谱分析

$\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ 的磁化强度较小, 其铁磁性可能有利于形成了 Fe 的团簇, 因此采用 Mössbauer 谱表征样品中铁的存在状态. 图 6 为样品 $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ 的 Mössbauer 谱. 由图 6 可知, 谱线包含了顺磁和铁磁两种信号, 相对于金属 Fe 的异能移分别为 0.30 和 0.38 mm/s, 表明 Fe 以 Fe^{3+} 的形式存在. 铁磁相的六重线的超精细场为 51.1 T, 占 Fe 总量的 23.5%, 顺磁相占 Fe 总量的 76.5%, 与已有的实验结果一致^[14,20]. 表明在原子尺度上, 磁性分布是无序的. 从六重线的超精细场可知, 样品中的 Fe 替代 SnO_2 中 Sn 的位置, 以 Fe^{3+} 的形式存在. 因此其铁磁性是其稀磁半导体的本征性质.

关于稀磁半导体产生铁磁性的本质如今仍是一个很有争议的问题. 很多学者认为铁磁性的产生是由于一些没被发现的团簇或其它的第二相引起的^[8,21]. 对于 Mn 体系, 可能的第二相有 Mn 的团簇、氧化物、锡酸盐化合物. 金属 Mn 是反铁磁性的, 其 Neel 温度为 100 K. 几乎所有 Mn 的氧化物和锡酸盐都是反铁磁性的. 只有 Mn_3O_4 在低温下是铁磁性的, 但其居里温度 T_c 为 42 K. Mn_3O_4 的饱和磁矩为 $0.62\mu_B/\text{Mn}$, 同时在 XRD 检测 Mn 掺杂浓度低于 5% 时, 其饱和磁矩远不能达到 $0.62\mu_B/\text{Mn}$, 更不可能达到本实验中观察到的 $2\mu_B/\text{Mn}$. 因此可认为, 其铁磁性是稀磁半导体的本征性能. 而对于 Fe 掺杂的

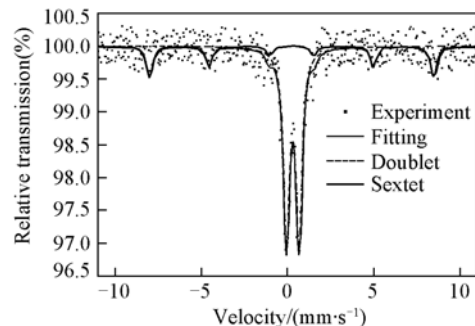


Fig. 6 Mössbauer spectra of the sample $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ at 300 K

样品, Mössbeur 谱的表征结果也证实了其铁磁性来源于稀磁半导体的本征性能。

参 考 文 献

- [1] Prellier W. , Fouchet A. , Mercey B. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2003 , **82**(20) : 3490—3492
 [2] Dana A. S. , Nick S. N. , Quyen P. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2003 , **125**(43) : 13205—13218
 [3] Cho Y. M. , Choo W. K. , Kim H. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2002 , **80**(18) : 3358—3360
 [4] Yan L. , Ong C. K. , Rao X. S. . J. Appl. Phys. [J] , 2004 , **96**(1) : 508—510
 [5] Shapin Y. , Oliveria N. F. . Phys. Rev. B[J] , 1987 , **35**(13) : 6888—6893
 [6] Chambers S. A. , Thevuthasan S. , Farrow R. F. C. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2001 , **79**(21) : 3467—3469
 [7] Geng W. T. , Kim S. K. . Phys. Rev. B[J] , 2003 , **68**(12) : 125203—125206
 [8] Shinde S. R. , Ogale S. B. , Higgins J. S. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J] , 2004 , **92**(16) : 166601—166604
 [9] Dietl T. , Ohno H. , Matsukura F. , *et al.* . Science[J] , 2000 , **287**(5455) : 1019—1022
 [10] Lee H. J. , Jeong Se-Young. Appl. Phys. Lett. [J] , 2002 , **81**(8) : 4020—4022
 [11] Doo Suk , Han Jeunghye Park , Kung Won Rhie , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2005 , **86**(3) : 32506—32508
 [12] Matsumoto Y. , Murakami M. , Shono T. , *et al.* . Science[J] , 2001 , **291**(5505) : 854—856
 [13] Ogale S. B. , Choudhary R. J. , Buban J. P. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J] , 2003 , **91**(7) : 77205—77208
 [14] Coey J. M. D. , Douvalis A. P. , Fitzgerald C. B. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2004 , **84**(8) : 1332—1336
 [15] Fitzgerald C. B. , Venkatesan M. , Douvalis A. P. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2004 , **95**(11) : 7390—7392
 [16] Gao K. H. , Lia Z. Q. , Liu X. J. , *et al.* . Solid State Commun. [J] , 2006 , **138**(2) : 175—178
 [17] Porto S. P. S. , Fleury P. A. , Damen T. C. . Phys. Rev. [J] , 1967 , **154**(2) : 522—526
 [18] Bilz H. , Kress W. . Phonon Dispersion Relations in Insulators [M] , Berlin : Springer, 1979 : 123—136
 [19] Kim D. H. , Woo S. I. , Moon S. H. , *et al.* . Solid State Commun. [J] , 2005 , **136**(9/10) : 554—558
 [20] Punnoose A. , Hays J. , Thurber A. , *et al.* . Phys. Rev. B[J] , 2005 , **72**(5) : 54402—54415
 [21] Yang H. , Singh R. . J. Appl. Phys. [J] , 2004 , **95**(11) : 7192—7194

Hydrothermal Synthesis of Fe and Mn Doped SnO₂ and Its Magnetic Structures

LIU Jian-Fen^{1,3}, CHAI Ping¹, WANG Zhong-Li¹, LIU Xiao-Juan¹, XING Xian-Ran², MENG Jian^{1*}

(1. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. Department of Physical Chemistry, Beijing University of Science & Technology, Beijing 100083, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The dilute magnetic semiconductor of Sn_{1-x-y}Mn_xFe_yO₂ (0 ≤ x ≤ 0.10, 0 ≤ y ≤ 0.10) were synthesized with the hydrothermal method using SnCl₄, Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O and FeCl₃ · 6H₂O as the raw materials. The structure, morphologies and magnetic properties of the sample were characterized *via* X-ray powder diffractometer(XRD), transmission electron microscopy(TEM), Raman spectrum and superconducting and quantum interference device(SQUIT), and Mössbeur spectrum. No secondary phase was found in the XRD spectrum. The morphology of the samples is affected by the kind or the mount of transition metal. The local vibrating model of Mn Positioned SnO₂ sites was found in Raman spectrum. The measured magnetic results indicate that when x = 0.10, y = 0, the sample exhibits strong magnetization in low-temperature(5 K), but the magnetization decrease rapidly at room temperature; In contrast, when x = 0, y = 0.1, the sample's magnetization and coercivity are both small, but being temperature independent. Mössbeur spectra indicates that part of the Fe is ferromagnetic coupled, and the simulating results indicate that the ferromagnetic character is intrinsic. The magnetization of the Mn and Fe codoping system decrease with the decrease of x and increase of y, However, the coercivity is comparatively enhanced in the codoping system.

Keywords Dilute magnetic semiconductor; Tin dioxide; Hydrothermal method; Ferromagnetism

(Ed.: M, G)