

文章编号: 1000-324X(2008)02-0346-05

## Fe 掺杂 $\text{SnO}_2$ 纳米晶薄膜的微观结构和性能

孙 扬, 刘晓芳, 于荣海

(清华大学 材料科学与工程系, 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 采用反应磁控溅射法制备了 Fe 掺杂的  $\text{SnO}_2$  薄膜. 沉积衬底为 (100) 的单晶硅, 基片温度  $270^\circ\text{C}$ , Ar 为溅射气体. 使用 XRD, AFM 和 VSM 研究氧分压对薄膜晶体结构和室温磁性能的影响. 实验表明, 氧分压为 0.12Pa 时, 溅射得到的化学成分为  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  的薄膜样品具有明显的室温铁磁性, 平均饱和原子磁矩达到  $1.8\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ . 通过 HRTEM 和 EDS 分析了此样品的显微结构和成分分布, 实验结果表明, 薄膜由粒径 3~7nm 的纳米晶构成, 为四方金红石  $\text{SnO}_2$  相; Fe 元素分布较为均匀, 排除了磁性能是由第二相产生的可能; 同时由于薄膜电阻率接近于绝缘体, 室温磁性能不是由载流子诱导机制形成的, 而与晶格内部大量缺陷的存在密切相关.

**关 键 词:** 反应磁控溅射; Fe 掺杂  $\text{SnO}_2$  薄膜; 微观结构; 室温磁性能

**中图分类号:** O482    **文献标识码:** A

## Microstructure and Properties of Fe-doped $\text{SnO}_2$ Nanocrystalline Films

SUN Yang, LIU Xiao-Fang, YU Rong-Hai

(Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Fe-doped  $\text{SnO}_2$  films were grown on Si (100) substrates at  $270^\circ\text{C}$  by reactive magnetron sputtering. The sputtering atmosphere was a mixture of argon and oxygen. The samples were prepared under three different oxygen partial pressures. XRD, AFM, VSM were used to investigate the crystalline structure, surface morphology and room temperature ferromagnetism (RTFM) of the samples, respectively. The film deposited under oxygen partial pressure of 0.12Pa exhibits a clear ferromagnetism at room temperature. The chemical composition of the film is  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$ , and the saturated magnetic moment is about  $1.8\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ . The microstructure and element distribution of this sample were examined by HRTEM and EDS, respectively. It shows that the films are composed of tetragonal rutile  $\text{SnO}_2$  nanocrystals with diameter of 3–7nm. Fe atoms are uniformly distributed in the films. No Fe metallic clusters or iron oxides are observed; the measurement of the resistivity indicates insulating characteristic of the film, therefore RTFM of the film can not be attributed to secondary phase or spin-charge carriers interaction. It shows that RTFM is closely related to a great number of structural defects in the film.

**Key words:** reactive magnetron sputtering; Fe-doped  $\text{SnO}_2$  film; microstructure; room temperature ferromagnetism

收稿日期: 2007-04-20, 收到修改稿日期: 2007-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (50471011); 国家杰出青年基金 (50525101)

作者简介: 孙 扬 (1983-), 女, 硕士. E-mail: y-sun@mails.tsinghua.edu.cn

通讯联系人: 于荣海, 教授. E-mail: rhyu@mail.tsinghua.edu.cn

## 1 引言

近年来, 掺杂 Fe, Co, Ni, Mn 等过渡元素的稀磁半导体材料得到了广泛关注, 研究表明, 其中大部分具有室温铁磁性和高载流子浓度, 可望用于制备各种自旋电子器件; 同时也是新兴学科 - 自旋电子学研究的最佳对象. 以 ZnO, TiO<sub>2</sub> 等氧化物为基体的稀磁半导体是其中的一大研究方向<sup>[1-4]</sup>, 其中 SnO<sub>2</sub> 禁带宽度 3.6~4.0eV, 大于 TiO<sub>2</sub> 的 3.2eV 和 ZnO 的 3.37eV, 理论上更有望通过过渡元素掺杂形成具有高居里温度的铁磁性材料. SnO<sub>2</sub> 物理化学性质稳定, 广泛应用于气敏传感器, 透明薄膜晶体管等各种领域. 实验报道使用激光脉冲沉积<sup>[5]</sup>、固相反应<sup>[6]</sup>等方法制备的过渡元素掺杂 SnO<sub>2</sub> 薄膜, 得到了不同结构和物理化学性能.

最近, 有报道使用磁控溅射方法在较低衬底温度下 (200°C), 在 Si(101) 表面沉积获得了具有择优取向的 Co 元素掺杂 ZnO 薄膜, 其电阻率接近绝缘体, 并对其铁磁性产生的机理作了一些讨论<sup>[7]</sup>. 磁控溅射的优点在于方法简便、容易实现, 但样品对实验条件较为敏感. 本实验尝试在较低衬底温度下, 通过反应磁控溅射方法制备 Fe 掺杂的 SnO<sub>2</sub> 薄膜, 研究氧分压对样品结构、表面形貌及室温磁性能的影响, 对成分为 Sn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜的微观结构和元素分布进行了表征, 并对其铁磁性起源作了讨论.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

Fe 掺杂 SnO<sub>2</sub> 薄膜通过反应磁控溅射法获得. 溅射靶材为纯金属锡靶 (99.99%), 靶面上均匀放置一定比例的金属 Fe 条 (99.95%), 以控制 Fe 的掺杂浓度. 真空度为  $5.5 \times 10^{-4}$  Pa, 实验采用溅射总压 0.6 Pa, 通过控制 Ar 和 O<sub>2</sub> 流量控制氧分压分别为 0.48、0.30 和 0.12 Pa. 使用单晶硅 (100) 衬底, 溅射前用丙酮超声清洗 5 min, 然后在 10% HF 溶液中浸泡 10 min, 最后使用去离子水超声清洗 5 min. 溅射温度约为 270°C, 基片与靶间距约 70 mm. 溅射功率为 3.73 W/cm<sup>2</sup> 左右, 溅射时间控制在 1.5 h.

### 2.2 分析测试

考虑膜内可能存在的氧空位或金属间隙, 样品成分可表示为 Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>. 薄膜内元素含量使用 X 射线荧光分析 (XRF) 测定. 采用日本理学 2500 X 射线衍射仪 (XRD) 对薄膜物相进行分析 (Cu 靶,

$\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , 管电压 40 kV, 管电流 300 mA, 扫描范围 20°~60°). 薄膜室温磁性能通过日本理研电子振动样品磁强计 (VSM) 测得. 薄膜电阻通过 TF 2000 分析仪进行测量. 薄膜表面形貌用原子力显微镜 (AFM) 进行观察. 典型磁性薄膜的微观组织结构采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 进行观察.

## 3 测试结果与讨论分析

### 3.1 薄膜成分与物相分析

不同氧分压下得到的 Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示. 实验表明薄膜内形成的相为四方金红石型 SnO<sub>2</sub> 多晶相, 未发现第二相存在. 通过观察主峰 (110) 的半高宽发现, 实验范围内的氧分压下降使 Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 晶粒尺寸增大. 氧分压为 0.48、0.30 和 0.12 Pa 时制备的 Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜, 其 (110) 峰位分别为 26.48°, 26.36°, 26.08°, 较 SnO<sub>2</sub> (110) 标准峰位 26.61° 发生左移; 通过布拉格方程计算得到各样品 (110) 晶面间距分别为 0.337、0.338 和 0.341 nm, 均大于未掺杂的 SnO<sub>2</sub> (110) 晶面间距 ( $d_{110}=0.335 \text{ nm}$ ). 由于在反应溅射过程中, 氧分压越小, 形成的化合物中越容易出现氧空位或金属离子间隙; 氧空位和金属离子间隙的存在会导致晶格缺陷密度增大, 金属间隙离子则会使晶格常数变大<sup>[8]</sup>. 另一方面, XRF 元素含量分析证明, 薄膜中 Fe/Sn 原子比随氧分压增大而明显增大, 如图 1 中所示, 即氧分压越大的样品中 Fe 的掺杂量越高. 由于 Fe<sup>3+</sup> 离子与 Sn<sup>4+</sup> 离子尺寸相当 (约为 0.74 nm), 而 Fe<sup>2+</sup> 离子半径略大于 Sn<sup>4+</sup> 离子 (约为 0.84 nm), 所以 Fe 元素的掺杂也有使晶格常数变大

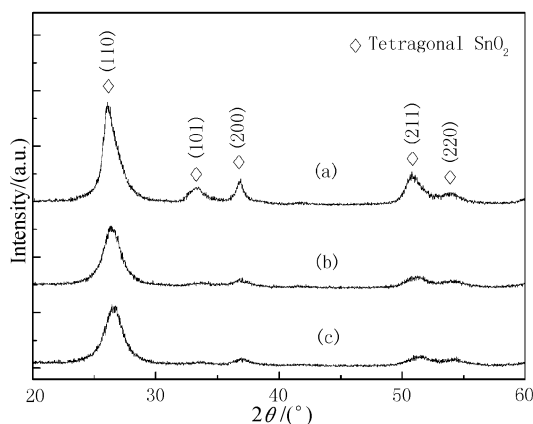


图 1 不同氧分压下 Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> films deposited under different oxygen partial pressures  
(a)  $P(\text{O}_2)=0.12 \text{ Pa}$ ,  $x=0.025$ ; (b)  $P(\text{O}_2)=0.30 \text{ Pa}$ ,  $x=0.050$ ; (c)  $P(\text{O}_2)=0.48 \text{ Pa}$ ,  $x=0.12$

的趋势<sup>[9]</sup>.由此可见,氧分压对晶格常数的影响明显大于 Fe 元素掺杂的影响;同时氧分压对不同原子的溅射产率和在基片上的沉积与生长也存在一定的影响.

通过 XRD 谱获得  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  薄膜样品的 (110) 晶面衍射峰半高宽  $\beta_{(hkl)} = 1.3^\circ$ , 利用 Scherrer 公式  $D_{(hkl)} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos\theta}$  计算样品的平均晶粒尺寸约为 6.2nm.

### 3.2 样品的室温磁性能

图 2 为 VSM 测得的室温下各样品的  $M-H$  曲线, 其中溅射氧分压为 0.12Pa 时获得的  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  样品明显具有铁磁性能, 图 3 显示,  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  中的 Fe 具有最大饱和平均原子磁矩约  $1.8\mu_B/\text{Fe}$ ; 而溅射氧分压为 0.30, 0.48Pa 时沉积获得的薄膜分别呈现顺磁性和抗磁性的特征. 样品饱和磁化强度随氧分压减小逐渐增大, 而

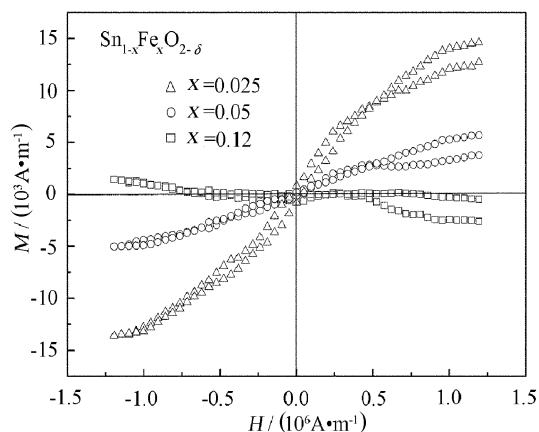


图 2 不同氧分压下获得的不同成分比的薄膜室温下  $M-H$  曲线

Fig. 2 Room temperature  $M-H$  curves of films deposited under different oxygen partial pressures

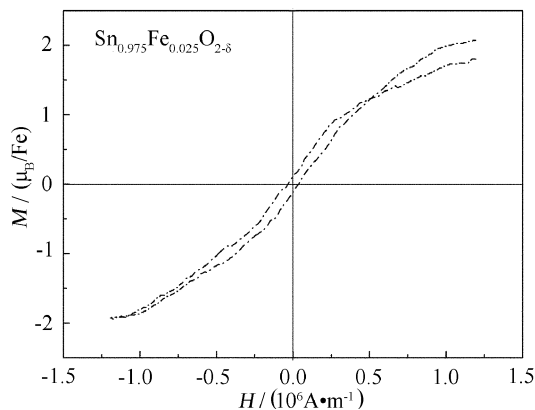


图 3 样品  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  中 Fe 平均原子磁矩随外加磁场强度变化曲线

Fig. 3 Variation of average Fe atomic magnetic moment with magnetic field of  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  film

并未随 Fe 元素含量增多而增大, 基本排除了铁磁性是由膜内形成了 XRD 无法检测的小尺寸铁金属团簇或第二相粒子产生的可能.

经实验测定各样品电阻值数量级约为  $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ , 接近绝缘体范围, 表明样品中没有大量自由电荷载流子, 载流子诱导机制不能用来解释薄膜内铁磁性能的产生. 在 Co 掺杂  $\text{ZnO}$ <sup>[7]</sup>、Co 和 Cr 掺杂  $\text{TiO}_2$ <sup>[10,11]</sup> 的绝缘体薄膜中也发现室温铁磁性, F-中心场理论<sup>[12]</sup> 或束缚磁极化子机制<sup>[13]</sup> 更适合解释这一现象, 即薄膜的室温铁磁性能与薄膜内存在的大量晶格缺陷密切相关. 在束缚磁极化子理论理想的晶格内所有掺杂离子的磁矩方向是杂乱无章的, 而当出现缺陷 (如金属间隙原子, 氧空位) 时, 缺陷位点会结合电子或空穴, 与其轨道范围内所有的 3d 过渡族金属离子磁矩耦合. 对于杂质为 Fe 的材料, 为保证总能量最低, 此时所有 Fe 离子磁矩方向将倾向于平行排列, 与缺陷处电子或空穴的自旋磁矩相反, Fe-Fe 间呈现铁磁相互作用; 当缺陷密度增加, 众多自旋磁极化子发生交叠并超过一定的逾渗阈值时, 则将出现长程铁磁性. 另一方面, 氧分压高, 导致样品中 Fe 含量增加, Fe-Fe 之间相对缺乏通过缺陷中介形成的铁磁耦合, 而反铁磁相互作用增加, 也会使铁磁性遭到破坏.

### 3.3 薄膜表面形貌

不同成分的样品在原子力显微镜下的表面形貌如图 4 所示, 观察区域为  $1.0\mu\text{m}\times 1.0\mu\text{m}$ . 薄膜结构较为致密,  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  表面粗糙度较  $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$  略大, 约为 5.0nm 和 4.0nm 左右. 同时观察到膜表面的岛状突起尺寸明显大于通过 XRD 谱半高宽推算出的 6.2nm, 短径方向尺寸约为 30nm 左右, 并且形状随 Fe 元素掺量增多而拉长, 这一结果与文献 [14] 得到的结果一致.

### 3.4 $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$ 显微结构及成分分析

高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 下薄膜截面微观形貌如图 5(a) 所示, 晶粒尺寸约 3~7nm, 与 XRD 分析结果吻合, 未见第二相粒子; 低倍下观察薄膜厚度均匀, 约 226nm 左右; 图 5(b) 区域的快速傅立叶变换 (FFT) 谱标定四方金红石  $\text{SnO}_2$  晶格的 (101) 和 (110) 晶面. 定点 X 射线能谱 (EDS) 如图 6 所示, 表明 O、Sn 和 Fe 元素的存在, Si 和 Cu 的峰源于基片和样品所粘附的铜网; 通过测试数据计算得到此样品成分式中  $x$  值约为 0.023~0.030, 与 XRF 分析得到的结果较为一致; EDS 线扫描证明 Fe 元素在沿薄膜深度方向的分布是较为均匀的,

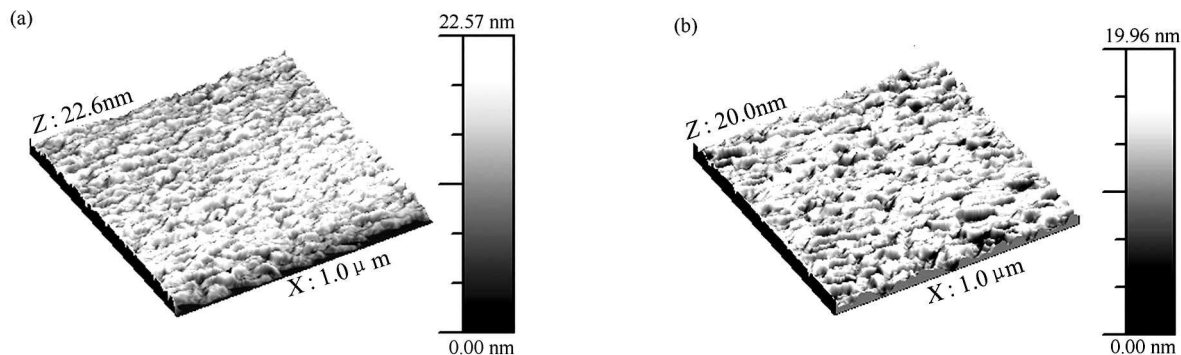
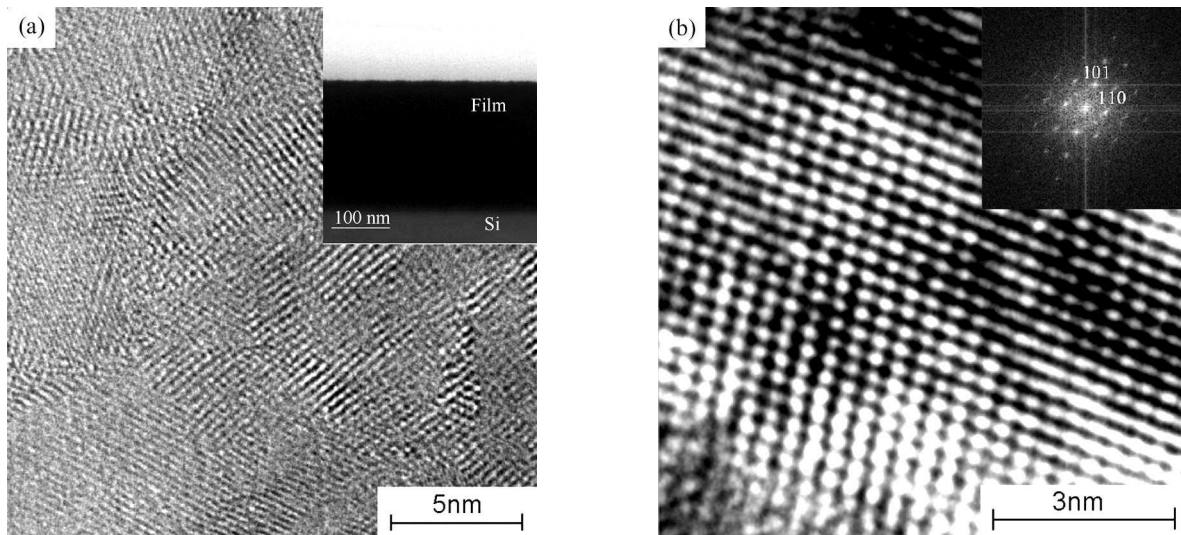
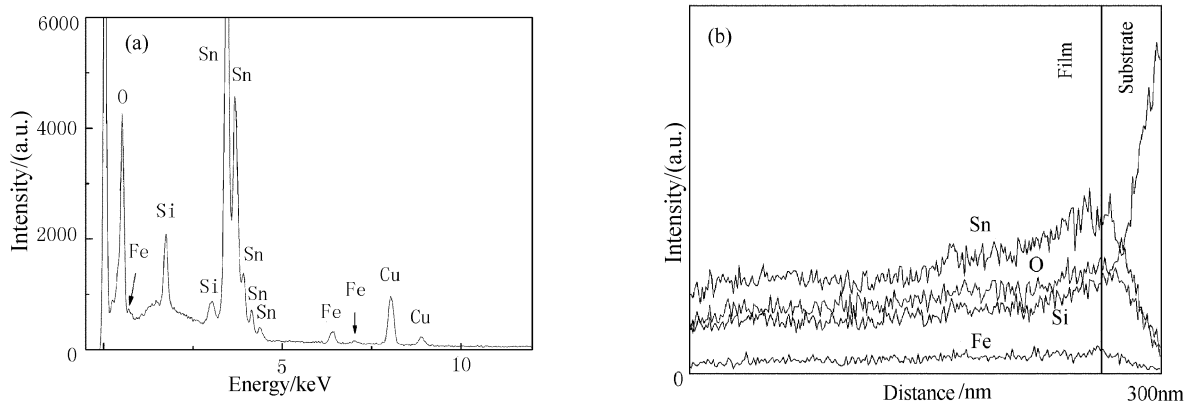


图 4 样品表面 AFM 形貌图像

Fig. 4 AFM morphologies of (a) Sn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O<sub>2-δ</sub> (b) Sn<sub>0.88</sub>Fe<sub>0.12</sub>O<sub>2-δ</sub> film图 5 样品 Sn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O<sub>2-δ</sub> 的高分辨图像 (a) 膜微观组织形貌, 插图显示薄膜厚度 (b) 选取的原子像区域及其快速傅立叶变换谱Fig. 5 HRTEM images of Sn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O<sub>2-δ</sub> film (a) The microstructure of the film. The insert picture shows the thickness of the film. (b) Image of selected area and its fast Fourier transform (FFT) pattern图 6 样品 Sn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O<sub>2-δ</sub> 的 X 射线能谱图Fig. 6 EDS patterns of Sn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O<sub>2-δ</sub> (a) Fixed point EDS (b) The cross section EDS line-scan

表明 Fe 元素进入了 SnO<sub>2</sub> 晶格, 薄膜的铁磁性是本征的。

#### 4 结论

通过反应磁控溅射的方法在不同氧分压下制备了薄膜样品。XRD 分析表明得到的均为单一的四方金红石 SnO<sub>2</sub> 多晶相, 未见 Fe 金属团簇或氧化物的生成; 在实验范围内, 氧分压越低, Fe 元素在薄膜中含量越低, 结晶度越好, 但晶格畸变

越大;在低氧分压条件下获得的低 Fe 元素掺杂含量的样品室温铁磁性能最为明显,平均饱和原子磁矩达到  $1.8\mu\text{B}/\text{Fe}$ ;薄膜电阻率接近绝缘体;样品表面粗糙度随晶体缺陷增加而变大,表面形貌与 Fe 元素掺杂量也有一定关系. HRTEM 下观察化学成份为  $\text{Sn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  的样品截面,为典型纳米多晶结构,晶粒尺寸为  $3\sim 7\text{nm}$ ,未见第二相粒子,且 Fe 元素在膜内分布相对均匀. 实验证实,薄膜的室温铁磁性与第二相粒子及自由电荷载流子的作用无关,而与膜内存在的大量晶格缺陷密切相关.

### 参考文献

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* *Science*, 2000, **287** (5455): 1019–1022.
- [2] Sato K, Katayama-Yoshida H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39** (6B): L555–L558.
- [3] Ndilimabaka H, Colis H, Schmerber G, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **421** (1-3): 184–188.
- [4] Pan X, Jiang D, Lin Y, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **305** (2): 388–391.
- [5] Nguyen H H, Sakai J. *Physica B*, 2005, **358** (1-4): 265–268.
- [6] Kuang A L, Yuan H K, Den T, *et al.* *J. Alloys Compounds*, doi: 10.1016/j. jallcom. 2006. 05. 059.
- [7] Song C, Zeng F, Geng K W, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **309** (1): 25–30.
- [8] 潘志峰, 袁一方, 李清山, 等. 曲阜师范大学学报, 2007, **33** (1): 65–68.
- [9] Fitzgerald C B, Venkatesan K, Dorneles L S, *et al.* *Physical Review B*, 2006, **74** (11): 115307.
- [10] Griffin K A, Pakhomov A B, Wang C M, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94** (15): 157204.
- [11] Droubay T, Heald S M, Shutthanandan V, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**: 046103.
- [12] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (8): 1332–1334.
- [13] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B. *Nat. Mater.*, 2005, **4** (2): 173–179.
- [14] Rani S, Roy S C, Bhatnagar M C. *Sensors and Actuators B*, 2007, **122** (1): 204–210.