

稀磁半导体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物制备和表征

霍国燕, 任明辉, 张彦远, 霍国强

(河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

摘要: 用溶胶-凝胶法合成了系列化合物 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.03, 0.05, 0.08, 0.10$), 利用 X 射线衍射、红外光谱和振动样品磁强计对该系列化合物的结构和磁性进行了表征。结果表明, Mn^{4+} 都进入了 SnO_2 的晶格中, 形成了金红石型的固熔体, 属于四方晶系, 空间群为 $P4_2/mnm$, 晶格常数 a 随着 Mn^{4+} 含量的增加而减小, 而 c 保持不变。材料磁性能随着 Mn^{4+} 含量的增加而增强, Mn^{4+} 自旋磁矩随着 Mn^{4+} 含量增加而减小。

关键词: $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 稀磁半导体; 溶胶-凝胶法; 晶体结构; 磁学性质

中图分类号: 文献标识码: 文章编号: 1001-3830 () -

Synthesis and characterization of diluted magnetic semiconductor $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ compounds

HUO Guo-yan, REN Ming-hui, ZHANG Yan-yuang, HUO Guo-qiang

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract: $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.03, 0.05, 0.08, 0.10$) compounds were synthesized in aqueous solution by sol-gel process. These compounds are characterized by means of X-ray diffractometer, IR spectrometer and vibrating sample magnetometer. Measurements showed that the Mn^{4+} ions occupy Sn^{4+} site and that $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ belong to Rutile structure with $P4_2/mnm$ space group. The lattice parameter, a , decrease with increasing Mn^{4+} content, however, the lattice parameter, c , keep a constant with Mn^{4+} content. The magnetism increases with Mn^{4+} increasing, nevertheless, the spin moment of Mn^{4+} decreases with manganese doping.

Key words: diluted magnetic semiconductors; sol-gel method; crystal structure; magnetic properties

1 引言

稀磁半导体是将磁性离子植入半导体物质中形成的一种具有特殊功能的一类材料, 兼有信息处理、转换和传输的功能。这种材料以其优异的磁、磁光和磁电性能, 在非易失性存储器、磁感应器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等领域具有诱人的应用前景, 从而受到广泛的关注^[1-4]。

为了解释稀磁半导体在室温下具有铁磁性的成因, 世界各国学者进行了大量的研究工作, 特别是在 ZnO 中掺入磁性离子的研究。在以 ZnO 为基质的稀磁半导体研究中, 采用溶胶凝胶、气相沉集和离子植入等方法制备纳米晶、薄膜。研究人员试图利用载流子诱导理论、双交换机制和微铁磁簇等来解释表现出来的铁磁性能。由于掺入的磁性离子氧化物通常为反铁磁性物质 (如: NiO , CoO), 并且这些反铁磁物质仅在几个纳米量级范围内, 而且

收稿日期: 2009-03-09

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (B2004000095)

作者通信: E-mail: guoyanhua@yahoo.com.cn

在很低的温度下才表现为铁磁性^[8]（如：3.1nm 的 NiO 其居里温度低于 5K^[9]），所以稀磁型半导体的铁磁性不是来源于杂相（磁性离子的反铁磁相）。为了在更宽的范围内寻找具有实用价值的稀磁半导体，作者用溶胶凝胶法制备了 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物，并研究了其结构和磁学性能。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Y-2000A X 射线衍射仪，WKVSM 振动样品磁强计，马弗炉，DY-20 压片机，电磁搅拌器，pHS-3 酸度计，ThermoNicolet380 傅立叶红外光谱仪，GZX-9070 MBE 数显鼓风干燥箱。

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)， $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)， H_2O_2 (30%) (分析纯)，NaOH (分析纯)。

2.2 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物合成

按 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 化学计量比称取相应量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在蒸馏水中，用 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值为 5.8，搅拌加热 3h，其中加入 5% 的 H_2O_2 将 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} ，继续加热蒸发，使溶液浓缩然后进行抽滤洗涤至 pH 为 7，并检验滤液中无 Cl^- 离子，然后将滤饼在烘箱中干燥。将得到的样品粉末研磨压片置于马弗炉中 800℃ 烧结 8h，然后将烧结物再研磨压片 1000℃ 烧结 8h。

3 结果与讨论

图 1 是系列样品 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.03, 0.05, 0.08, 0.10$) 的 XRD。分析图谱的衍射峰可知为金红石型的晶体结构，属四方晶系，空间群为 $\text{P4}_2/\text{mnm}$ [JPDF#71-0652]。由图 1 可以看出随锰离子掺入量 x 由 0.03 增至 0.10 无杂质相出现，并且物质的晶格常数 a 随着锰离子增加逐渐减小，而晶格常数 c 随锰离子的掺入保持不变，如图 2 所示。这可能是锰离子存在择优占居 a - b 平面造成的结果。同时晶格常数 a 随着锰离子含量增加而减小幅度较大，说明掺入到 SnO_2 锰离子的半径比锡离子小很多，从锰离子六配位和相关价态^[10]可以推测，掺入

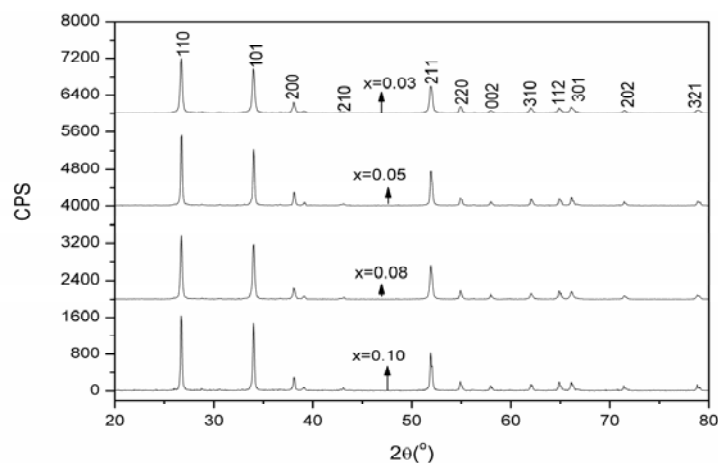


图 1 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物的 XRD 谱

到 SnO_2 中的锰离子是 Mn^{4+} (因为其半径为 0.0530nm , 而 Sn^{4+} 的离子半径 0.0690nm)。为了说明这一点我们测定了 SnO_2 、 MnO_2 、 MnO 红外谱, 并与 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的红外谱进行对比, 如图 3 所示, 比较这些材料的红外谱可以看出, 样品 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的红外谱峰形和趋势是与

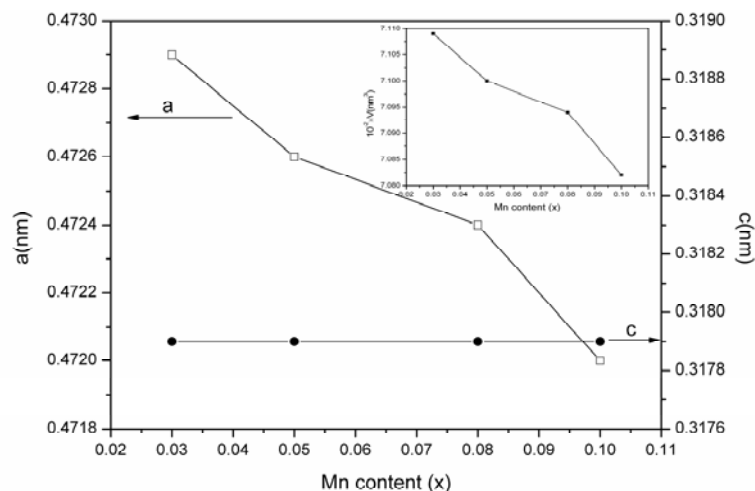


图 2 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 晶格常数随锰含量的变化; 插图: 晶胞体积随锰含量的变化

SnO_2 和 MnO_2 的红外谱叠加后的峰形和趋势一致, 说明在 SnO_2 中掺入的锰的氧化数是+4。同时也可以看出, 样品 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的红外谱不是 SnO_2 和 MnO_2 的红外谱的简单叠加, 说明氧化数为+4 的锰离子掺入到 SnO_2 的晶格中, 并且它们之间有相互作用与影响。 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

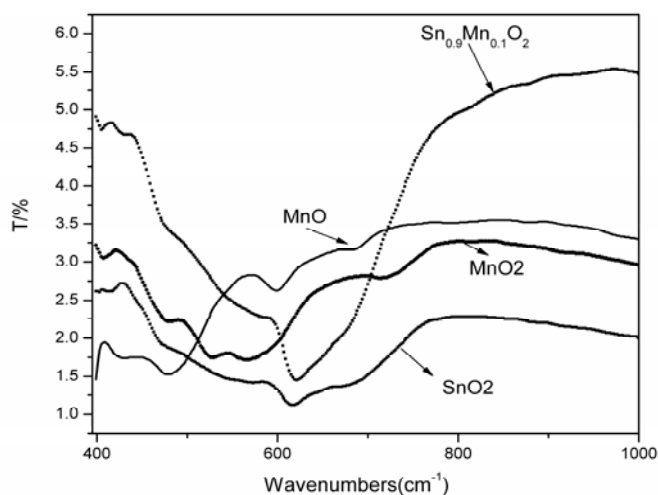


图 3 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 MnO_2 、 MnO 和 SnO_2 红外光谱

的晶胞体积随着锰含量的变化如图 2 中的插图所示, 与晶格常数 a 随锰离子含量的变化一致。根据衍射峰的半高宽, 利用 Sherrer 公式 $D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$ 估算样品的晶粒大小, 由样品(101) 晶面得到其平均尺寸在 $28\sim 42\text{nm}$ 之间。化合物的晶粒尺寸随着锰掺杂量的增加而增大。

图 4 是 $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 化合物的红外光谱, 插图是该系列化合物的红外谱。由图可以看

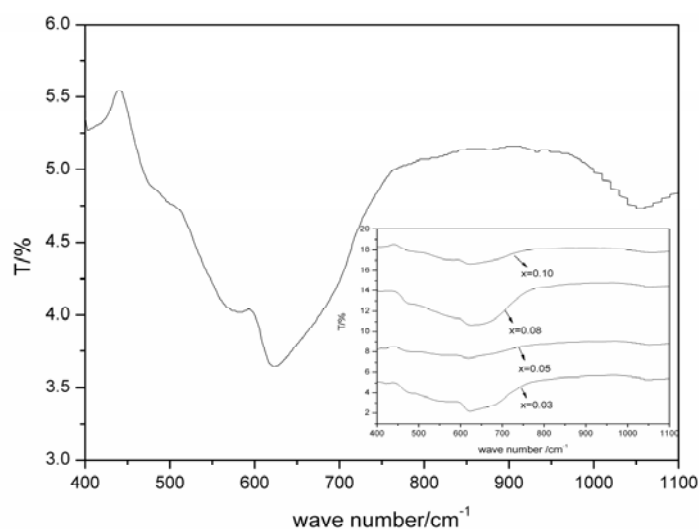


图4 $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 化合物的 IR 谱; 插图: $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物的 IR 谱

出, 在 $400\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 范围内出现了三个吸收峰, 其中 623cm^{-1} 处的峰最强, 在此强峰处的附近 582cm^{-1} 有一肩峰都可归属为 Sn-O 键振动吸收峰^[11,12], 而 1050cm^{-1} 处的吸收峰归属为 Sn-O-Sn 键的伸缩振动峰^[13]。

图5是 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物的热磁曲线. 由图可以看出随锰掺杂量增大样品的磁性增

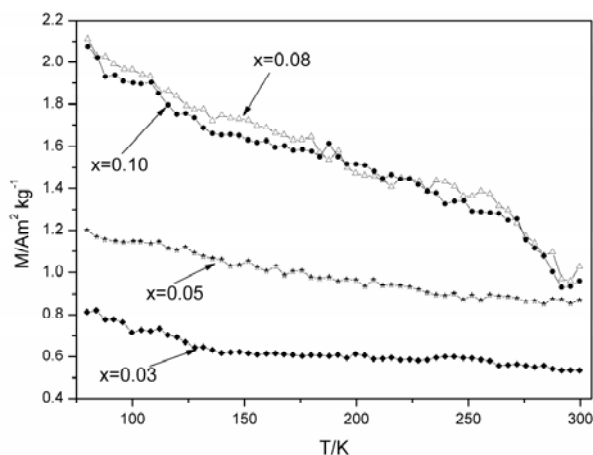


图5 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物热磁曲线

强, 而锰的掺杂量为 0.10 其磁性稍有降低. 将其 80K 的磁化强度换算为锰离子的自旋磁矩, 锰离子的自旋磁矩随锰含量增加依次为 $0.732, 0.634, 0.662, 0.536\mu_B$. 材料自旋磁矩随锰含量增加而降低的原因可能是一方面由于 SnO_2 的带隙较宽, 热激发到导带上的电子较少, 以这些电子作为媒介产生的磁交换作用较弱, 随着锰离子的掺入, 热激发到导带上的电子数目减少而需要通过这些电子作为媒介的磁交换作用的磁性离子增多, 从而磁性随锰含量的增加而降低. 另一方面可能是四价锰离子不是均匀的替代锡离子而是出现了锰氧八面体直接相邻状态. 由于 MnO_6 八面体处在直接相邻状态很可能是反铁磁相互作用, 随着锰离子掺入量

的增加 MnO_6 出现直接相邻状态可能性增大, 所以其磁矩随着锰离子含量的增加而减小。

4 结论

利用 XRD、IR 和 VSM 研究了 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系列化合物的晶体结构和磁学性能, 结果表明在 SnO_2 中锰的掺杂量高达 0.10 时, 在误差范围内 X 射线仍未检出第二相, 说明 Mn^{4+} 在 SnO_2 中有较大的固溶度, 并且存在择优占居 a-b 平面上的锡离子的位置。从 X 射线衍射得到的晶粒尺寸随着锰含量的增加而增大, 说明 Mn^{4+} 含量对结晶颗粒大小有一定的影响。随锰离子掺入量的增加样品的磁性增加, 每个 Mn^{4+} 的自旋磁矩随锰离子含量的增加而降低, 可能是 SnO_2 绝缘体的带隙较宽, 热激发到导带上的电子数目较少和 Mn^{4+} 替代 Sn^{4+} 晶位不是均匀替代而是出现了锰氧八面体直接相邻状态的原因。

参考文献:

- [1] Li L P, Chen L J, Qihe R M, et al. Magnetic crossover of NiO nanocrystals at room temperature[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(13): 134102-134104.
- [2] Kolesnik S, Dabrowski B, Mais J. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO[J]. J Appl Phys, 2004, 95(5): 2582-2586.
- [3] Bouloudenine M, Viart N, Colis S, et al. Antiferromagnetism in bulk $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(5): 052501-052503.
- [4] Deka S, Joy P A, Synthesis and magnetic properties of Mn doped ZnO nanowires[J]. Solid State Commun, 2007, 142(4): 190-194.
- [5] Radovanovic P V, Gamelin D R. High-temperature ferromagnetism in Ni^{2+} -doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots[J]. Phys Rev Lett, 2003, 91(15): 157202(1-4).
- [6] Wu J J, Liu S C, Yang M H. Room-temperature ferromagnetism in well-aligned $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanorods[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(6): 1027-1029.
- [7] Ronning C, Gao P X, Ding Y, et al. Optically detected heavy- and light-hole anti-crossing in GaAs quantum wells under pulsed magnetic fields[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(5): 783-785.
- [8] Makhlof S A, Parker F T, Spada F E, et al. Magnetic anomalies in NiO nanoparticles[J]. J Appl Phys, 1997, 81(8): 5561-5563.
- [9] Ichiyangi Y, Wakabayashi N, Yamazaki J, et al. Magnetic properties of NiO nanoparticles[J]. Physica B, 2003, 329-333(Part 2): 862-863.
- [10] 梁敬魁. 相图与相结构 (下册) [M]. 北京: 科学出版社, 1993. 412-413.
- [11] 石娟. 溶胶水热法制备纳米 SnO_2 气敏材料的研究[J]. 天津工业大学学报, 2004, 23(3): 39-41.
- [12] 石娟, 吴世华, 张守民, 等. 热解法制备纳米 SnO_2 及其气敏性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(4): 607-609.
- [13] 曾玉凤, 刘自立, 秦祖赠, 等. 臭氧在 SnO_2 表面吸附的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5): 1035-1038.

作者简介: 霍国燕 (1964-), 男, 河北平山人, 博士, 教授, 主要从事无机金属氧化物信息功能材料的研究。