



鐵系合金氧化物 $Fe_{1-x}M_xO_y$ ($M= Mn, Co, Ni$) 薄膜之電子與原子結構 Electronic and Atomic Structures of Iron Based Alloy Oxide $Fe_{1-x}M_xO_y$ ($M= Mn, Co, Ni$) Thin Films

計畫編號：NSC 89-2112-M-032-006

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：張經霖 執行機構及單位名稱：淡江大學

一、摘要

我們從近邊(x-ray absorption spectroscopy, XAS)經由電子結構與其區域原子對稱性的關係觀察到 $Fe_{1-x}Ni_xO_y$ 系列薄膜在 Ni 含量超過 70% 時，其晶格結構仍類似 Fe_3O_4 的反尖晶石(inverse spinel)結構，而陽離子的分布情況則取決於 Fe 和 Ni 的比例與相同磁鐵礦(ferrite)物質塊材之陽離子的分布情況不同。 $Fe_{1-x}Mn_xO_y$ 系列薄膜之結構隨 Fe/Mn 比例的減少，由反尖晶石逐漸轉變為正尖晶石結構。 $Fe_{1-x}Co_xO_y$ 系列薄膜結構則隨 Co 含量的增加呈現尖晶石到石鹽(rock salt)的結構轉變，在 Co 含量 50% 附近之結構則無法確定。

關鍵詞：電子結構、x 光吸收光譜、尖晶石、磁鐵礦。

Abstract

The electronic structure of metal oxides is related to their local environments. We observed, from the near-edge x-ray absorption spectroscopy measurements, that the crystal structure of a series of $Fe_{1-x}Ni_xO_y$ films are inverse spinel up to $x>0.7$. In a series of $Fe_{1-x}Mn_xO_y$ films, we observed inverse to normal spinel structural transition as the Mn content increases. The spinel to rock salt transition is observed in the $Fe_{1-x}Co_xO_y$ series with increasing Co content, where a frustrated state at a Co content of 50% is also observed.

Keywords: electronic structure, x-ray absorption spectroscopy, spinel, ferrite.

二、計畫背景、緣由與目的

研究磁性過渡金屬氧化物薄膜，它們磁性、電性吸引了許多人的重視，以及在工業界的應用上的可能性。所以製造高品質的 Fe_3O_4 、NiO、CoO 以及超晶格(super lattices)薄膜和它們的一些新的特性也將被一一的發現^[1-3]。

Fe_3O_4 、NiO 以及 $Fe_{1-x}Ni_xO_y$ 系列薄膜，是以

MgO(001)為基底，由 plasma-oxygen assisted (MBE) 技術所累晶而成的，所有的氧化物薄膜厚度約在 500Å，基本的 chamber 壓力為 $\sim 5 \times 10^{-9}$ Torr，以及長膜時的壓力約維持在 5×10^{-5} Torr，基底的溫度為 250°C，並且使用 20KeV RHEED，入射角 $\sim 1^\circ$ ，來監視長晶的情況，合金薄膜的化學組成使用 EDS 來分析以及證實。

三、研究方法

X 光吸收光譜的量測，在新竹同步輻射研究中心(SRRC)執行，使用 HSGM Bean Line。Fe、Ni 的 $L_{2,3}$ -edges，以及氧的 K-edge，它們的光子能量範圍，約有 0.2eV 的解析度，皆使用標準樣品來校正能量位置，在室溫下所有的樣品和 edge 皆以 Sample Current 來量測，基本壓力在 5×10^{-9} Torr 的 chamber 中完成量測。

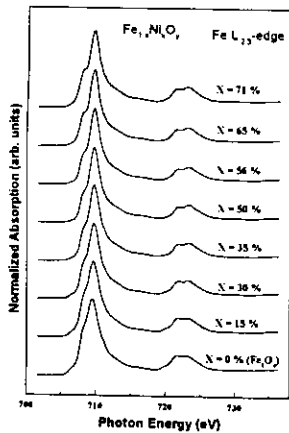
我們利用 Fe、Ni、Mn 以及 Co 的 $L_{2,3}$ -edges 的 XAS 結果以及氧的 K-edge 分析來量測其電子狀態以及原子吸收的對稱位置由。

四、成果與討論

圖一為 $Fe_{1-x}Ni_xO_y$ 中 Fe 的 $L_{2,3}$ -edges，所有的數據皆順著 Fe_3O_4 歸一在 Peak 的最高點位置，在 $L_{2,3}$ -edges 的 Peak 中有一明顯的主峰以及在較高一點的能量地方肩膀，這個定性上與 Taft ϕ and Krivanek^[4]中 EELS 量測的結果相同。

他們主要指出 Fe 的 L_3 -edge 的 peak 是由三種不同 sites 而來的吸收特色，即八面體(Octahedral) B-site 的 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} peak 是有 1~2 eV 的分開，而四面體(Tetrahedral) A-site 的 Fe^{3+} 則在這兩者之間(我們的光譜無法正確的指出四面體 Fe^{3+} 的位置)。

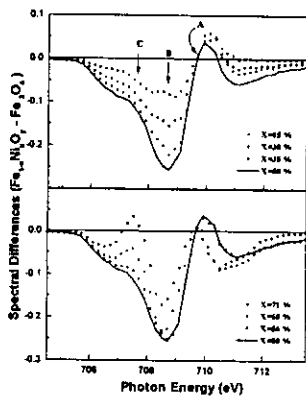
為了顯示 L_3 -edge 的詳細的改變，我們將所有數據皆扣除 Fe_3O_4 (即 $Fe_{1-x}Ni_xO_y - Fe_3O_4$) 如圖二，因所有的譜線皆歸一到最高點，即圖中的 A 所指。而 B、C 分別由四面體 Fe^{3+} 與八面體 Fe^{2+} 所貢獻的大概位置。上圖中 B、C 隨著 x 的增加而減少，到最小為 $x=0.5$ 。下圖則是隨著 x 的增加而增加，而在較高的 x 值時 C 則比 B 與 A 都高。這是因為 $x<0.5$ 時 B、C 的減少表示同時的變化(貢獻來自 Tet Fe^{3+})



圖一

和 Oct Fe^{2+})，由譜線歸一在最高點，即 A 點在 $x > 0.5$ 時此時 Oct Fe^{2+} 已完全取代完了，但是 C 的 Peak 變化較其他更強，相較之下 B 與 A 則是減小的。而 $L_{2,3}$ -edge 的結果是和 L_{3} -edge 的情形相近的。

圖三所示為 Ni 對於不同的 x 值的 $L_{2,3}$ -edges，而 L_{3} -edge 的主峰的位置在較能量高一點的地方有一較低強度的 Peak，而 L_{2} -edge 亦有相同的分裂(晶格場分裂)，隨著 x 的增加光譜似乎一致，但是 Ni 的 L_{3} -edge 的寬度隨 Ni 的增加而增加。

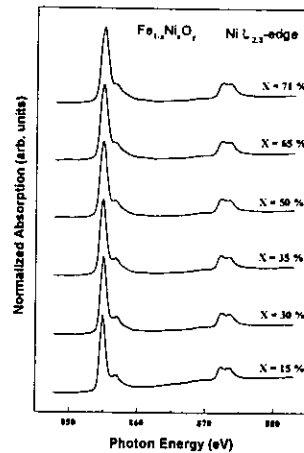


圖二

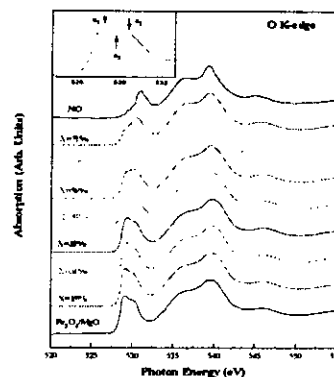
綜合了上述，我們可以說：當 Ni 引入 Fe_3O_4 的系統中，在 $x < 0.5$ 時 Ni^{2+} 以 2:1 的比例取代了 B-site Fe^{2+} 與 A-site Fe^{3+} 的位置，直到所有 B-site Fe^{2+} 完全被取代完($x=0.5$)， $x > 0.5$ 時就去取代 A-site 與 B-site 的 Fe^{3+} 直到 $x=0.71$ 。而 Ni 的半高寬的增加，由 $x=0.5$ 的 1.04eV 到 $x=0.71$ 的 1.37eV，並且 $x=0.35$ 的半高寬為 1.15eV 較高於塊材 Fe_2NiO_4 (相當於 $x=0.33$) 的 0.92eV^[5]，其中 Ni 只有在 B-site 的位置，所以薄膜高出了 25%。從 NiZn-freeite 樣品中 Ni 佔據的觀察^[6]，我們可以說，Ni 的 L_{3} -edge 的半高寬變寬，歸因於 Ni 佔據在 A-site 和 B-site，半高寬隨著 x 增加而增加，因 Ni 佔了較多的複合位置，以及 Ni 離子周圍區域的改變。 Ni^{2+} 的離子大小介於 Fe^{3+} 與 Fe^{2+} 之間，Ni 的取代使 $x < 0.5$ 的晶格常數變小，而 $x > 0.5$ 時則增大，這因此說明了 XAS 與 XRD 的結果是一致的。

我們也量測了氧的 K-edge 已觀察氧的軌域

與過渡金屬的 3d 與 4sp 軌域的混成。圖四為 $Fe_{1-x}Ni_xO_y$ 、 Fe_3O_4 、NiO 薄膜的氧 K-edge 光譜，所有的譜線皆歸一在 peak 最高點的位置，約在 540eV 的位置以達到對照的目的。光子能量在 528~532eV (除 NiO 外)有一狹窄的 pre-peak 是氧的 $1s \rightarrow 2p$ 的躍遷與過渡金屬的 3d 軌域所混成的^[7]。即圖中 a_1 與 a_2 所組成的形式，而主要的 peak 在 533~543eV 之間是氧的 $1s$ 躍遷到較高的非佔據態，即與過渡金屬的 4sp 混成軌域。



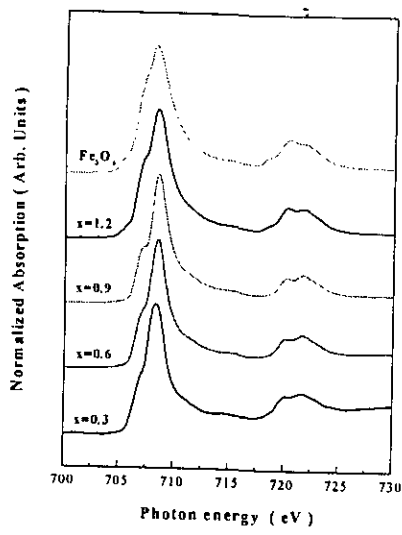
圖三



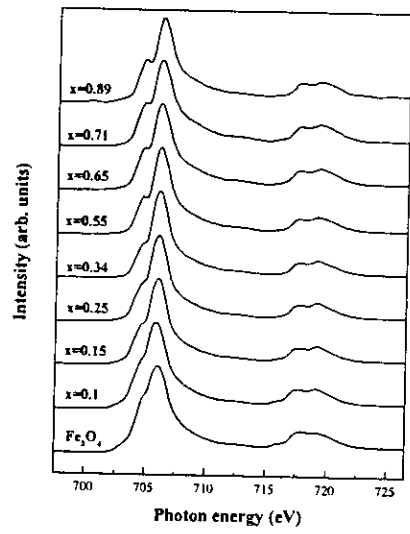
圖四

$Fe_{1-x}Mn_xO_y$ 系列的量測結果我們以過渡金屬的 $L_{2,3}$ -edges 和氧的 K-edge 加以說明。如圖五至圖七所示，其中圖五和圖六分別為鐵和錳的 $L_{2,3}$ -edges 圖七為 $Fe_{1-x}Mn_xO_y$ 系列樣品的氧 K-edge 光譜，從 532eV 附近峰之變化可以明顯看出其結構隨 Fe/Mn 比例的減少，由反尖晶石逐漸轉變為正尖晶石結構。

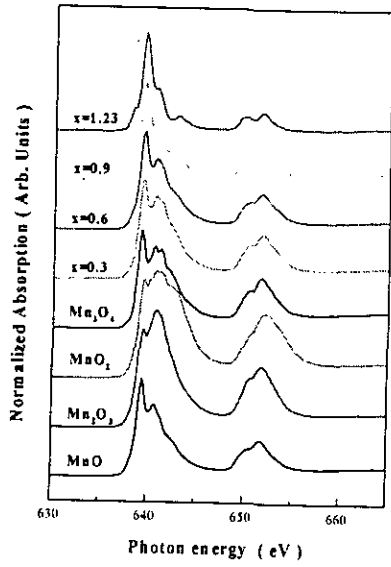
$Fe_{1-x}Co_xO$ 系列的量測結果我們亦以過渡金屬的 $L_{2,3}$ -edges 和氧的 K-edge 加以說明。如圖八至圖十所示，其中圖八和圖九分別為鐵和鈷的 $L_{2,3}$ -edges 圖十為 $Fe_{1-x}Co_xO_y$ 系列樣品的氧 K-edge 光譜。



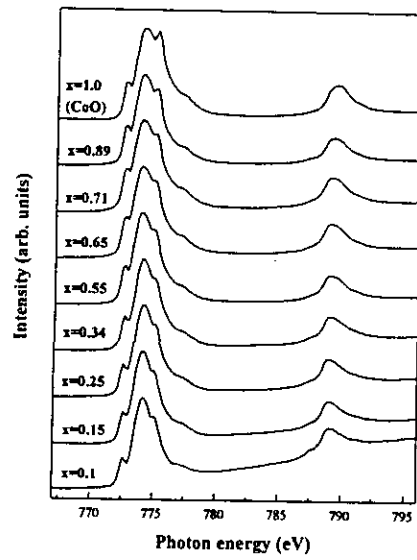
圖五



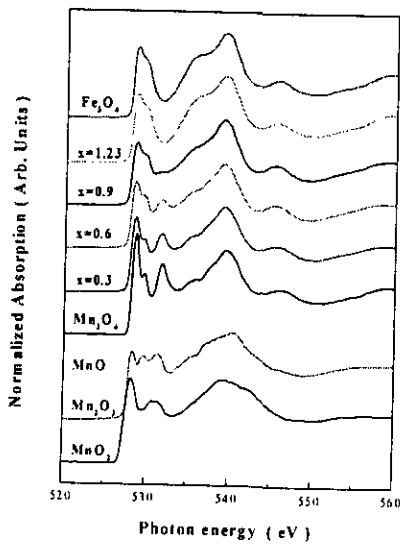
圖八



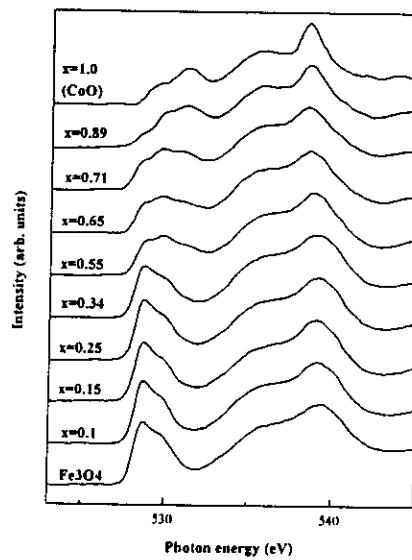
圖六



圖九



圖七



圖十

從圖十的變化可知隨Co含量的增加呈現尖晶石到石鹽(rock salt)的結構轉變，在Co含量50%附近之結構則無法確定。

五、結論

這些合金氧化物的磁性時性Fe/Ni以不同的濃度分配在於Fe-Ni-O薄膜的晶胞中，預期它會非常的敏感。但初步由SQUID的量測結果，當Ni加入磁性則快速的減少，鐵磁性幾乎在 $x=0.35$ 時消失。

將不同結構的氧化物混合的合金氧化物長在相同的基底中，像這樣特殊的系統，有機會研究出超越原本應有的機制，如結構、磁性等其他的特性。

依照各種量測的結果，我們發現 $Fe_{1-x}Ni_xO_y$ 在 $x<0.71$ 時仍然是有spinel的結構，而這些混合的離子分配(Fe/Ni)則與塊材不同，在 $x<0.5$ 時Ni以2:1的比例取代了B-site Fe^{2+} 和A-site Fe^{3+} ，且 $x=0.5$ 時晶格常數達最小值， $x>0.5$ 時則同時取代A-site和B-site Fe^{3+} 。 $Fe_{1-x}Mn_xO_y$ 系列薄膜之結構隨Fe/Mn比例的減少，由反尖晶石逐漸轉變為正尖晶石結構。 $Fe_{1-x}Co_xO_y$ 系列薄膜結構則隨Co含量的增加呈現尖晶石到石鹽(rock salt)的結構轉變，在Co含量50%附近之結構則無法確定。

像此種的氧化物薄膜，與塊材有很大的不同。此金屬氧化物的薄膜的特有性質，或許有機會應用於其他的研究系統中，也許引出其他的物理特性，使更多的研究者有討論與發展的空間，甚至於應用於其他的地方。

六、參考文獻

- [1] M.Takaiio, T.Terashima, and Y.Bando, Appl. Phys. Lett. 51, (1987) 205.
- [2] G. Chern, S.D. Berry, D.M.Lind, H.Mathias, L.R.Testardi,phys. Rev. B 45,1992,3644.
- [3] J. Borchers, A. Erwin, S.D. Berry, D.M. Lind, J.F. Ankner,E. LocIIner, K.A. Shaw, and D. Hilton., Phys. Rev. B51, (1995) 8276.
- [4] J. Taft ϕ , and O.K. Krivanek, Phys. Rev. Lett. 48, (1982) 560. [4] D. LiId, M. Berry, S.D. G. Chern, and L.R. Testardi, Phys. Rev. B 45,(1992) 1838.
- [5] W.F. Pong, Y.K. Chang, M.H. Sue, P.K. Tseng, H.J. Lin, G.H. Ho, K.L. Tsang, and C.T. Chen, Phys. Rev. B 55,(1997) 11409.
- [6] V.G. Harris, N.C. Koon, C.M. Williams, Q. Zhang, and M.J. Abe, Appl. Phys. 79. (1996) 4561.
- [7] F.M. de Groot, M. Grioni, J.C. Fuggle, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, and H. Petersen, Phys. Rev. B 40, (1989) 5715.