

Mn_{0.1}Ti_{0.9}O_{2-δ} 稀磁半导体薄膜的 MBE 生长及表征^{*}

夏延秋 吴曙翔 刘雅晶 于晓龙 李树玮[†]

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

摘要: 采用 OPA-MBE 方法在 SrTiO₃ (STO) 衬底上成功制备了 Mn_{0.1}Ti_{0.9}O_{2-δ} (MTO) 稀磁半导体薄膜. 利用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、紫外可见光分度计以及直流四探针测试仪研究了薄膜的晶体结构、化学组成、光吸收和电荷输运性质. MTO 薄膜具有锐钛矿和金红石的混合相, 光吸收带边界发生“红移”, 电荷输运性质明显提高, 室温环境下电阻率仅为 37.5Ω·m.

关键词: Mn_{0.1}Ti_{0.9}O_{2-δ} 薄膜; 稀磁半导体; OPA-MBE; X 射线光电子能谱

PAAC: 6110M; 0765E; 3365

中图分类号: TB303

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)07-1058-05

1 引言

稀磁半导体(DMS)是由磁性过渡金属离子或稀土金属离子部分取代非磁性阳离子而形成的新一类半导体材料^[1~3],它同时具有电子的电荷和自旋属性而成为自旋电子学的基础而被广泛研究. DMS 材料具有优异的磁、磁光、磁电性能,在高密度非易失性存储器、磁感应器、稀磁半导体集成电路、稀磁半导体激光器和自旋量子计算机等领域有着广阔的应用前景,已成为当今材料研究领域关注的焦点. 基于 DMS 材料的自旋电子器件与传统半导体器件相比具有以下优点:(1)速度快. 自旋电子器件基于电子自旋方向的改变以及自旋之间的耦合,可实现每秒变化十亿次的逻辑状态功能,而改变电子的自旋状态所需的能量仅仅是推动电子运动所需能量的千分之一,因此自旋电子器件能耗更低且能满足更快的速度要求;(2)集成度更高. 半导体集成电路的极限尺寸是几十 nm,而自旋电子器件则是 1nm 左右,意味着 DMS 器件的集成度更高;(3)非易失性. 当电场(磁场)关闭后,自旋状态依然保留,这种特性可以应用在非易失性高密度存储领域^[1,4,5].

目前重点研究的 DMS 薄膜材料主要分为掺杂过渡金属的 III-V 族和 II-VI 族两类^[6~10]. III-V 族 DMS 薄膜材料以 GaAs 和 GaN 等化合物半导体为主,而 II-VI 族 DMS 薄膜材料则以 ZnO 和 TiO₂ 等氧化物半导体为主. 虽然 DMS 的研究取得了很大的进展,但大部分 DMS 薄膜材料的居里温度都远低于室温,限制了 DMS 薄膜材料的应用和发

展^[11,12]. 因此,研究出居里温度高于室温的 DMS 薄膜材料是目前非常重大的课题. Dietl 等科研人员^[13]通过理论计算证明,p 型 DMS 的居里温度可以达到室温以上,同时计算还证明,以宽禁带半导体为基体的 DMS 的铁磁性更加稳定. 我们知道,TiO₂ 有三种晶相:板钛矿、锐钛矿和金红石. 本征锐钛矿相和金红石相 TiO₂ 薄膜的带隙都约为 3.4eV,均属于宽带隙半导体^[14]. TiO₂ 具有吸引人的独特性质,如高介电系数、高折射率以及光催化性能. 金红石相 TiO₂ 研究较为广泛,主要原因是金红石相具有很好的热动力学稳定性. 而纯锐钛矿相 TiO₂ 热动力学很不稳定,制备也相对困难^[5]. 在 TiO₂ 中掺 Co, Mn, Fe 生长稀磁半导体薄膜的研究正成为热点. 以前 TiO₂ 掺 Mn 的研究都是选择单一相的 TiO₂ 为基体,本文选择锐钛矿和金红石混合晶相 TiO₂ 为基体掺杂少量 Mn 生长 DMS 薄膜材料 Mn_xTi_{1-x}O_{2-δ} (MTO),期待其有更强的磁化强度和更高的居里温度. 锐钛矿 TiO₂ (100) 与 SrTiO₃ (100) 的晶格失配为 3.1%,尽管失配较大,但还是有可能较好地异质外延锐钛矿和金红石混合相 TiO₂ 薄膜^[4]. 利用现代表征手段对薄膜的晶体结构和化学组成进行了分析,除此之外,对薄膜的光吸收和电荷输运性质也进行了研究.

2 实验

2.1 薄膜制备

采用德国 Omicron 公司生产的氧等离子体分

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50572124)和广州市科技计划资助项目

[†] 通信作者. Email:stslsw@mail.sysu.edu.cn

2006-11-30 收到,2007-03-14 定稿

子束外延设备(OPA-MBE)在单晶 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上生长 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜,衬底用丙酮和酒精进行处理,反应气体为纯度 99.999% 的高纯氧. Ti 和 Mn 源的纯度为 99.9%. 薄膜沉积开始前系统生长室本底真空为 3.6×10^{-7} Pa. 把衬底送入生长室后,将衬底加热至 580°C 进行 30min 除气处理,待生长室气压稳定后,通入高纯氧并点燃产生氧等离子体,用氧等离子体清洗衬底约 10min. 生长过程中氧气分压稳定在 2.6×10^{-3} Pa,衬底温度为 460°C ,等离子体射频功率为 190W,外延生长速率约为 0.02nm/s,薄膜生长厚度约为 120nm. 整个生长过程通过德国 STAIB INSTRUMENTS RH20S 反射式高能电子衍射仪(RHEED)进行原位观察. 薄膜生长结束后,把薄膜样品温度升高到 600°C 退火 5min,然后样品随炉降温使薄膜有足够的时间充分结晶. 退火后样品的 RHEED 图像变得更加锐利,结晶质量明显提高,退火过程中还观察到了再构现象.

2.2 结构和性能表征

采用日本 RIGAKU 公司生产的 D/max 2000 vpc 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的晶体结构, X 射线是 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线,波长为 0.15406nm,扫描范围 2θ 在 $10^\circ \sim 120^\circ$ 之间,扫描步长为 0.02° . 采用美国 Thermo-VG Scientific 公司生产的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱(XPS)检测和分析薄膜成分,分析室真空度优于 2×10^{-8} Pa, X 射线源为 $\text{MgK}\alpha(1253.6\text{eV})$,能量扫描范围为 $1 \sim 1100\text{eV}$,得到的谱图以 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 的结合能 368eV 为基准进行校准. 采用日本岛津公司 UV-3150 紫外可见光光度计(UV-Vis)分析薄膜的吸收谱,使用钨灯光源,利用积分球方法,扫描速度 200nm/min,扫描范围 $200 \sim 800\text{nm}$.

3 结果与分析

3.1 薄膜晶体结构

3.1.1 薄膜形貌分析

图 1 为 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的 SEM 照片,从图中可以看出薄膜的结晶质量非常高. 图中的白色部分为附着在薄膜样品上的灰尘,对比之下,薄膜表面非常平整光滑,结构致密,没有观察到孔洞和缺陷,说明利用 MBE 系统外延生长了质量很高的单晶薄膜. 薄膜的 XRD 图像进一步验证了这个结论.

3.1.2 RHEED 图像分析

薄膜生长过程中,使用反射式高能电子衍射仪进行了实时原位观察,并用 CCD 照相机拍摄了

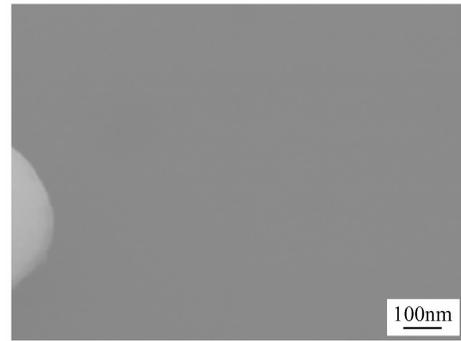


图 1 MTO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photo of MTO thin film

RHEED 图像. 图 2 是观察到的生长过程和退火后的 RHEED 图像. 生长过程 RHEED 图像明暗交替变化,说明出现强度振荡,同时观察到了点状条纹到线状条纹的变化. 由于薄膜与衬底之间晶格不匹配,在界面处生长缓冲层来释放应力导致刚开始生长时出现的点状条纹. 生长几个原子层后,条纹由点状变成线状,薄膜开始二维层状模式生长. 600°C 退火后,条纹变得更清晰和锐利,说明结晶质量在退火后有显著提高. 测量衍射条纹间距的变化,可知退火后薄膜的晶格常数相对于退火前有所减小,说明退火过程发生了再构现象. 薄膜的条纹间距相对于本征 TiO_2 条纹间距变小,说明晶格常数变大.

3.1.3 X 射线衍射分析

薄膜的 X 射线衍射谱如图 3 所示. XRD 谱中除了 $\text{STO}(200)$ 衬底的衍射峰外,还出现了 TiO_2 锐钛矿相的特征峰 A(004)以及金红石相的特征峰 R(210)和 R(310),衍射线峰型锐利,说明薄膜外延生长的结晶度很高,而且生成的 TiO_2 是锐钛矿和金

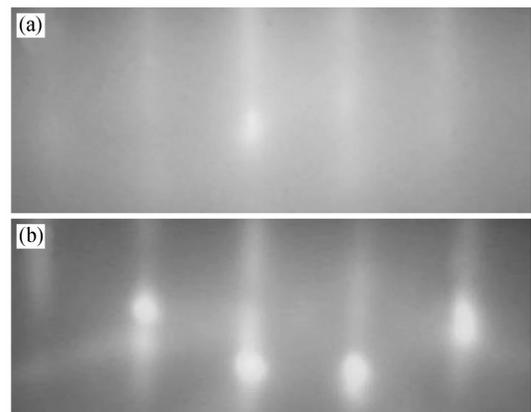


图 2 (a) 薄膜生长过程的 RHEED 图像; (b) 退火后的 RHEED 图像

Fig. 2 (a) RHEED pattern during deposition; (b) RHEED pattern after annealing

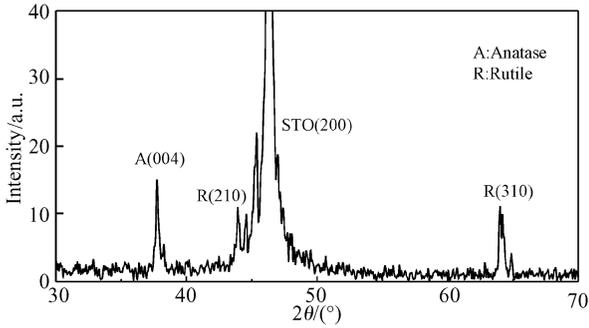


图 3 MTO 薄膜退火后的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of MTO thin film after annealing

红石的混合相,符合我们对基体的要求.分析 XRD 图可知,掺 Mn 使 TiO_2 的特征峰向低角度方向偏移 0.08° .除此之外,XRD 谱中并没有发现 Mn 颗粒以及 Mn-Ti-O 相图中常见的化合物 MnTiO_3 和 Mn_2TiO_4 的衍射峰,可以认为:薄膜中 Mn 已经固溶到 TiO_2 晶格中形成 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, Mn^{2+} 替代 Ti^{4+} 是 Mn^{2+} 在薄膜中主要的存在方式^[15,16].

XRD 谱中锐钛矿型 TiO_2 (004) 衍射峰的位置为 37.74° ,根据布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$,计算出 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的单胞 c 轴长度为 0.9527nm ,其值大于本征 TiO_2 薄膜晶胞的 c 轴值 0.9514nm .晶胞参数 c 轴变大,可能是由于进入晶格的 Mn^{2+} 离子半径比本征 TiO_2 中 Ti^{4+} 离子半径大, Ti^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的离子半径分别为 0.068 , 0.080 , 0.066 和 0.060nm . Mn^{2+} 离子半径大于 Ti^{4+} 离子半径,可以推断进入晶格中的 Mn 离子大部分为 +2 价^[16,17].薄膜表面 XPS 的图谱分析也证明在薄膜中主要存在 Mn^{2+} .

3.2 化学成分组成

图 4 为 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的 X 射线光电子能谱全谱图,由 XPS 分析可知, $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的成分为 Ti, Mn, O 元素,不含有其他杂质元素,薄膜的组成成分可以根据下式^[21]计算得到:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (1)$$

式中 C_x 为 x 元素的相对原子浓度; I_i 为第 i 种元素的最强峰扣除背底后的峰强度(或 XPS 窄谱图中元素最强峰扣除背底后的谱峰面积); S_i 为第 i 种元素的高度灵敏度因子(或面积灵敏度因子).由图 4 计算得到样品薄膜表面 Mn, Ti, O 三种元素的摩尔比为 $r(\text{Mn}:\text{Ti}:\text{O}) = 0.1:0.9:1.98$,化学成分组成中氧元素偏少,可能是外延生长过程中氧气流量偏小,致使薄膜中 Ti 元素氧化不完全,以 Ti^{3+} 形式存在的结果.考虑此因素后确定薄膜的化学分

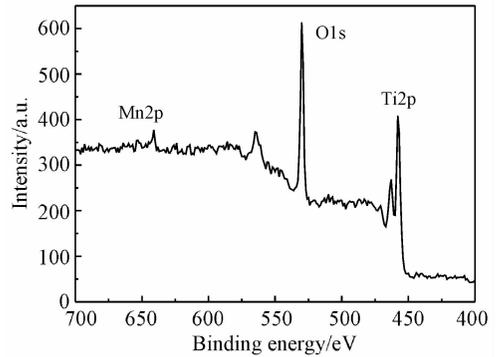


图 4 MTO 薄膜的 X 射线光电子全谱图

Fig. 4 XPS survey scan spectrum of the MTO thin film

子式为 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$. Ti^{3+} 含量极少因而在图 5 中 Ti2p 的 X 射线光电子局部谱图中没有观察到它的谱峰.图 5 中 $\text{Ti}2p_{3/2}$, $\text{Ti}2p_{1/2}$ 峰值对应的结合能分别为 458.4 和 464.1eV ,两者的差值为 5.7eV .对比 XPS 标准数据库发现薄膜中的 Ti 绝大部分是以 Ti^{4+} 形式存在,说明样品薄膜为 TiO_2 掺 Mn ($\text{TiO}_2:\text{Mn}$),而且 Mn 已经固溶到 TiO_2 晶格中,并且掺杂浓度较高,这与 XRD 分析的结果是相符的. Dietl 等人根据平均场近似理论计算结果中^[13],宽带隙半导体 ZnO ($E_g \approx 3.35\text{eV}$) 以及 GaN ($E_g \approx 3.5\text{eV}$),在含有 5% Mn 及高空穴浓度 ($3.5 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$) 的条件下,预测具有高于室温的居里温度 T_c .因此,我们预测 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 稀磁半导体薄膜具有较高的居里温度.

3.3 UV-Vis 吸收光谱分析

图 6 为 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的紫外可见光(UV-Vis)积分球法吸收光谱. $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的吸收带边界 $\lambda_{os} = 408\text{nm}$,吸收带边界大于本征锐钛矿相和金红石相 TiO_2 薄膜,因而 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的禁带宽度也会小于本征 TiO_2 薄膜的禁带宽度

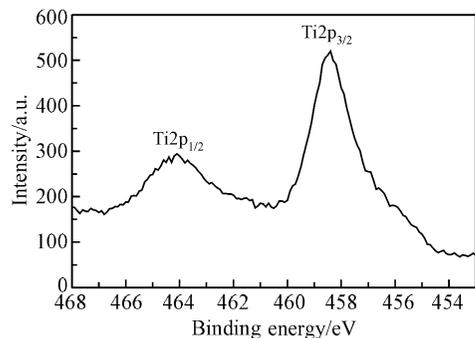


图 5 MTO 薄膜中 Ti2p 的 X 射线光电子局部谱图

Fig. 5 XPS region scan spectra of Ti2p in the MTO thin film

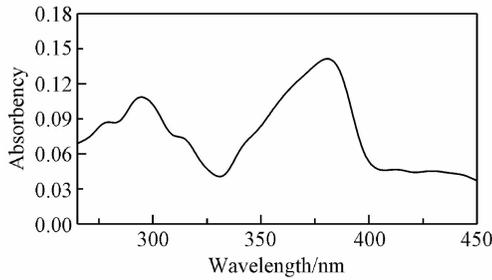


图 6 MTO 薄膜的紫外可见光(UV-Vis)吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of the MTO thin film

3.4eV, 吸收带边界发生了明显的“红移”现象, 红移值为 43nm. 掺 Mn 后的 TiO_2 薄膜的吸收带边界相对于本征 TiO_2 薄膜向低能量区域发生了偏移, 也就是我们所说的“红移”. 可能的原因是退火引起的氧空位, 从而在禁带中形成了局域化能级的结果^[8], 也可能是 Mn 掺杂在禁带中引入杂质能级的结果. 300nm 附近的吸收可能是由于八面体 Mn^{2+} 到 Ti^{4+} 的化合价间的电荷转移产生的^[18,19]. 说明掺 Mn 对 TiO_2 薄膜的光催化性能有部分改善, 但吸收谱带已经扩展到可见光区域, 这与其他文献报道的结论是相符的^[19]. 掺入高浓度磁性杂质 Mn 后, TiO_2 的能带结构会发生变化而表现出一些新奇的物理性质, 如特殊的磁、磁光、磁电现象, 并可利用控制其铁磁性性质而改变材料的电光特性等^[20].

3.4 薄膜电荷输运性质测量

利用直流四探针法测量了薄膜的电阻率. 四根金属探针排成一条直线, 以一定的压力压在薄膜样品上, 1,4 两根探针间通过电流 I , 测量 2,3 探针间产生的电位差 V . 根据公式(2)计算出薄膜样品的电阻率:

$$\rho = Cd \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (2)$$

式中 C 为四探针的探针系数, 我们取 $C = 4.5324$; d 为薄膜样品的厚度. 计算得出薄膜样品的电阻率为 $37.5\Omega \cdot \text{m}$, 处于半导体的电阻率范围, 而本征 TiO_2 是宽禁带半导体, 其导电性比较弱, 说明掺 Mn 后的 TiO_2 薄膜的导电性增强. 一方面原因可能是退火后薄膜中氧空位的存在; 另一方面掺入 Mn 离子替代部分的 Ti 离子, 除了提供 Mn 本身的磁矩外, 还提供空穴载流子^[21]. 这些载流子不仅增强薄膜导电性, 同时还是薄膜具有磁性的原因. Ramachandran 等人^[22]认为薄膜的磁序跟氧的化学计量比及载流子浓度有着必然的联系, 薄膜的铁磁性来源于载流子或者缺陷介质(氧空位). $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的导电性能增强意味着载流子或者氧空位

的存在, 所以有理由相信 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜具有很强的磁化强度和较高的居里温度. 但磁化强度会随着 Mn 浓度的提高而减弱, 主要原因是浓度过高 Mn-Mn 间的距离变小局域化自旋间反铁磁超交换作用增强, 而形成在高于 20% Mn 掺杂 II-VI 族稀磁半导体中观察到的顺磁、反铁磁性和自旋玻璃态^[22].

4 结论

我们利用 OPA-MBE 方法成功制备了 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 稀磁半导体薄膜, 研究了薄膜的结晶情况、化学组成、光吸收及电荷输运性质, 并得出以下结论:

(1) 利用 RHEED 原位观察发现衍射条纹锐利而清晰, 通过对薄膜的 XRD 图像分析发现薄膜中 Mn 已经固溶到 TiO_2 晶格中, Mn^{2+} 替代 Ti^{4+} 是 Mn^{2+} 在薄膜中主要的存在方式. 薄膜结晶度高, 存在锐钛矿和金红石两种晶相, 符合我们对基体的要求;

(2) 通过对薄膜样品的 XPS 图谱分析, 确定其化学组成为 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$;

(3) $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的吸收带边界发生“红移”;

(4) TiO_2 薄膜中掺入高浓度的 Mn 后, 其电荷输运性质明显改善, 电阻率变为 $37.5\Omega \cdot \text{m}$, 使得进一步研究 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜磁电性质成为可能.

参考文献

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*, 2001, 294:1488
- [2] Ohno H, Munekata H, Penney T, et al. Magnetotransport properties of p-type (In, Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1992, 68:2664
- [3] Watts S M, Wirth S, von Molnár S, et al. Evidence for two-band magnetotransport in half-metallic chromium dioxide. *Phys Rev B*, 2000, 61:9621
- [4] Chambers S A, Thevuthasan S, Farrow R F C, et al. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic Co-doped TiO_2 anatase. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:3467
- [5] Shim I B, An S Y, Kim C S, et al. Growth of ferromagnetic semiconducting cobalt-doped anatase titanium thin films. *J Appl Phys*, 2002, 91:7914
- [6] Park W K, Ortega-Hertogs R J, et al. Semiconducting and ferromagnetic behavior of sputtered Co-doped TiO_2 thin films above room temperature. *J Appl Phys*, 2002, 91:8093
- [7] Ueda K, Tabata H, Kawai T, et al. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:988
- [8] Wang Zhenjun, Tang Jinke, Chen Yuxi, et al. Room-temperature ferromagnetism in manganese doped reduced rutile ti-

- tanium dioxide thin film. *J Appl Phys*, 2004, 95: 7384
- [9] Lee S, Shon Y, Lee S W, et al. Improved ferromagnetism of $(\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})\text{O}$ through rapid thermal annealing. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 212513
- [10] Lee S, Kim D Y, Shon Y, et al. Structural, optical, and magnetic properties of As-doped $(\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})\text{O}$ thin films. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 022120
- [11] Park J H, Vescovo E, Kim H J, et al. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 1998, 392: 794
- [12] Versluijs J J, Bari M A, Coey J M D. Magnetoresistance of half-metallic oxide nanocontacts. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 026601
- [13] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287: 1019
- [14] Hagfeldt A, Gratzel M. Molecular and supermolecular surface modification of nanocrystalline TiO_2 films. *Chem Rev*, 1995, 95: 49
- [15] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. Preparation and characterization of nanosized TiO_2 powders from aqueous TiCl_4 solution. *Appl Catal B*, 2000, 26: 207
- [16] Cui Menglong, Zhu Jing. Studies on the microstructures of diluted magnetic semiconductor $\text{Ti}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ film. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2004, 23(06): 603 (in Chinese) [崔孟龙, 朱静. 稀磁半导体薄膜 $\text{Ti}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 显微结构的研究. *电子显微学报*, 2004, 23(06): 603]
- [17] Han G C, Wu Y H, Tay M, et al. Epitaxial growth of ferromagnetic Co:TiO_2 thin films by Co-sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 268: 159
- [18] Dvoranova D, Brezova V, Mazur M, et al. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl Catal B*, 2002, 37: 91
- [19] Zhou Guowei, Kang Y S, Li Tianduo, et al. Sol-gel preparation and spectrum study of pyrophanite MnTiO_3 nanomaterial. *Science in China B*, 2004, 34(6): 499 (in Chinese) [周国伟, Kang Y S, 李天铎, 等. 红钛锰矿 MnTiO_3 纳米材料的溶胶-凝胶法制备及光谱研究. *中国科学 B 辑 化学*, 2004, 34(6): 449]
- [20] Koshihara S, Oiwa A, Hirasawa M, et al. Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of $(\text{In, Mn})\text{As}/\text{GaSb}$. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4617
- [21] Briggs D, Seah M P. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy: practical surface analysis. John Wiley & Son, Ltd, 1983, 182: 511
- [22] Ramachandran S, Narayan J, Prater J T. Effect of oxygen annealing on Mn doped ZnO diluted magnetic semiconductors. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 242503

Characterization of Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ Thin Film Grown by Molecular Beam Epitaxy*

Xia Yanqiu, Wu Shuxiang, Liu Yajing, Yu Xiaolong, and Li Shuwei†

(State Key Laboratory for Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Diluted magnetic semiconductor $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (MTO) thin film was grown successfully on SrTiO_3 (STO) substrate by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy (OPA-MBE). The crystalline structure, chemistry composition, optical absorption, and electrical conductivity properties of the thin film were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), ultraviolet and visible spectrophotometry (UV-Vis), and resistivity measuring instruments with a four-probe array. The MTO thin film has anatase and rutile crystal structures, and the absorption edge is shifted to the lower-energy. The electrical conductivity of the MTO thin film is evidently improved, and the resistivity is only $37.5\Omega \cdot \text{m}$ at room temperature.

Key words: $\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (MTO) thin film; diluted magnetic semiconductor; oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy; X-ray photoelectron spectra

PAAC: 6110M; 0765E; 3365

Article ID: 0253-4177(2007)07-1058-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50572124) and the Science Technology Program of Guangzhou

† Corresponding author. Email: stslsw@mail.sysu.edu.cn

Received 30 November 2006, revised manuscript received 14 March 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics