

## 缺陷诱导的 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末的铁磁性

赵 倩<sup>1,2</sup>, 吴 萍<sup>2</sup>

(1. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 省部共建国家重点实验室培养基地, 数理与生物工程学院应用物理系, 包头 014010; 2. 天津大学 理学院, 现代材料物理研究所应用物理系, 天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300072)

**摘 要:** 用溶胶-凝胶法制备了金红石 Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0, 0.04, 0.08$ ) 纳米粉末。磁性测量结果显示, 制备的 Cr 掺杂金红石 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末具有室温铁磁性, 样品  $x=0.04$  和  $0.08$  的饱和磁化强度  $M_s$  分别为  $0.55 \times 10^{-3}$  和  $1.6 \times 10^{-3}$  emu/g, ( $\text{emu/g} = 4\pi \times 10^{-7} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ ) 矫顽力  $H_c$  分别为 220 和 40 Oe ( $\text{Oe} = 10^3 / (4\pi) \text{A/m}$ )。Cr 掺杂量较大的样品的饱和磁化强度较大, 在 Ar 气中退火可以使粉末呈超顺磁性。Cr2p 区域的密集扫描 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析显示, 在所有的样品中 Cr 都是以 Cr<sup>3+</sup> 存在。电子顺磁共振谱 (EPR) 分析表明, 样品中的 Cr<sup>3+</sup> 离子仅对其顺磁性有贡献。这些结果提示, 粉末微弱的室温铁磁性来源于掺杂引入的结构缺陷, 其中, 氧空位起重要作用。

**关 键 词:** Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末; 室温铁磁性; 结构缺陷; 氧空位

中图分类号: O474; O441 文献标识码: A

## Ferromagnetism Induced by Defects in Cr-doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders

ZHAO Qian<sup>1,2</sup>, WU Ping<sup>2</sup>

(1. Inner Mongolia Key Laboratory for Utilization of Bayan Obo Multi-Metallic Resources: Elected State Key Laboratory, Department of Applied Physics, School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Department of Applied Physics, Institute of Advanced Materials Physics, School of Science, Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparing Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Rutile Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0, 0.04, 0.08$ ) nanopowders were synthesized by the Sol-Gel method. Magnetic measurements indicate that as-prepared Cr-doped rutile TiO<sub>2</sub> nanopowders exhibit room-temperature ferromagnetism with saturation magnetizations  $M_s$  of  $0.55 \times 10^{-3}$  and  $1.6 \times 10^{-3}$  emu/g, respectively, for samples  $x=0.04$  and  $0.08$ . And their coercive forces  $H_c$  are 220 and 40 Oe, respectively. The saturation magnetizations  $M_s$  increase with increasing Cr doping concentration. Annealed nanopowders in Ar atmosphere are superparamagnetic. The tight scan Cr2p by X-ray photoelectron spectroscopy spectra (XPS) indicates that Cr ions are in the +3 state for all samples. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra indicates that Cr<sup>3+</sup> ions contribute only to paramagnetism. Based on above analysis, slight ferromagnetism of Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders at room temperature originates from structural defects introduced by doping Cr ions, where oxygen vacancies play an important role.

**Key words:** Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders; room temperature ferromagnetism; structural defects; oxygen vacancies

由于稀磁半导体是最有希望成为制作半导体自旋电子器件的材料, 所以, 自 Dietl 等<sup>[1]</sup>预言存在

收稿日期: 2012-12-24; 收到修改稿日期: 2013-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(51074112); 天津市自然科学基金重点项目(11JCZDJC22100); 内蒙古自治区科技厅项目(01311005); 内蒙古科技大学创新基金(2011NCL003)

National Natural Science Foundation(51074112); Tianjin Natural Science Foundation(11JCZDJC22100); Science and Technology Department of Inner Mongolia Autonomous Region (01311005); Innovation Foundation Supported by Inner Mongolia University of Science and Technology(2011NCL003)

作者简介: 赵 倩(1977-), 女, 博士, 副教授. E-mail: zhaoqianqm@163.com

居里温度高于室温的稀磁半导体以及 Matsumoto 等<sup>[2]</sup>报告 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有室温铁磁性以来, 过渡金属掺杂 TiO<sub>2</sub> 的室温铁磁性问题受到了广泛的关注<sup>[3]</sup>。其中, 有关 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有室温铁磁性也已有报道<sup>[4-11]</sup>。较早报告的室温饱和磁矩在 2.6  $\mu_B/\text{Cr}$  以上<sup>[4-5]</sup>, 稍后报告的是 0.6  $\mu_B/\text{Cr}$  或者更弱<sup>[6-9]</sup>。基于不同的实验方法, 有关这种薄膜的铁磁性来源有 F-心调制的束缚磁极化子交换<sup>[6-7]</sup>、结构缺陷<sup>[8-10]</sup>以及氧空位的重要作用<sup>[11]</sup>等不同解释。在理论方面, Gao 等<sup>[12]</sup>对 Cr 掺杂金红石 TiO<sub>2</sub> 的第一原理计算结果确认氧空位的重要作用, 然而, Ye 等<sup>[13]</sup>对 Cr 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 用类似方法计算的结果认为与氧空位相关的束缚磁极化子机制不起作用。虽然, 目前的实验和理论研究都认为 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有室温铁磁性, 但对铁磁性的强弱以及铁磁性的来源却有不同的观点。

在薄膜情况下, 由于薄膜与衬底界面处的应力可导致晶格形变, 样品的结构缺陷明显。相比之下, 块材或粉末样品中的结构缺陷较少, 更能反应材料的内禀磁性质。就我们所知, 目前 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 块材或粉末的研究工作很少, 仅有 Cr 掺杂金红石 TiO<sub>2</sub> 单晶存在室温铁磁性的报道<sup>[14]</sup>。本研究用溶胶-凝胶法制备了不同掺杂量的 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末, 磁性测量表明这种粉末具有室温铁磁性, 进一步通过对其 XPS 和 EPR 谱的分析, 探讨其铁磁性的来源。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

以钛酸丁酯  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$  和硝酸铬  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  作为阳离子源, 以柠檬酸和乙二醇作为单体以形成聚合基体, 经溶胶-凝胶法过程得到有机聚合物粉末。在 750℃ 下加热 2 h 得到  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.04, 0.08$ ) 粉末样品, 分别记作 CTO-0、CTO-4 和 CTO-8,  $x=0.08$  粉末进一步在 Ar 气中 400℃ 下退火 4 h 得到的样品记作 CTO-8(Ar)。

### 1.2 表征

物相和晶体结构分析采用日本理学电机株式会社制造的 Rigaku D/MAX 2500 型全自动 X 射线衍射(XRD)仪, Cu K $\alpha$  射线, 波长  $\lambda=0.15405$  nm。磁性测量使用振动样品磁强计 (装备在 Quantum Design 公司生产的 PPMS-9 物理性能测试仪中)。样品表面成份和元素价态分析使用 PHI 1600 ESCA 型 XPS 仪, 射线源为 Mg K $\alpha$  (1253.6 eV), 步长为 0.250 eV, 用来校准结合能的 C1s 谱峰的结合能为 284.6 eV。使用 A 300 EPR 仪(X-波段), 在常温下测

量粉末中的 EPR 信号, 场调制频率为 100 kHz。

## 2 结果及分析

图 1 是未退火的 3 个样品 CTO-0、CTO-4 和 CTO-8 的室温 XRD 图谱。从图中可以看出, 各样品的所有的衍射峰都属于 TiO<sub>2</sub> 金红石相, 表明 Cr 元素掺入了 TiO<sub>2</sub> 晶格, 没有形成 Cr 的其它氧化物。由 Scherrer 公式, 算得样品 CTO-0、CTO-4 和 CTO-8 的平均晶粒尺寸分别为 30、21 和 14 nm。虽然用 Scherrer 公式算得的晶粒尺寸可能不够精确, 但可以确定, 制备的粉末样品的晶粒是纳米级的, 并且粉末样品的晶粒尺寸随着 Cr 掺杂量的增加而减小。

图 2(a) 为室温下所有 4 个样品的磁化强度  $M$  随磁场  $H$  的变化。可以明显看出, 与未掺 Cr 的样品 CTO-0 比较, 掺 Cr 的样品在室温下都表现为强烈的顺磁性, 且 Cr 掺杂量大的样品顺磁性也强 (图 2(a) 中的 CTO-8 与 CTO-4 的比较), 但在 Ar 气中退火几乎不改变样品的顺磁性 (图 2(a) 中的 CTO-8 (Ar) 与 CTO-8 的比较)。这些结果表明, 样品顺磁性强弱主要取决于 Cr 元素的掺杂量。

由图 2(a) 可以看出, 掺杂样品的  $M-H$  曲线在低场区偏离了线性, 表明这些样品除了顺磁性外还具有铁磁性。为此, 用以下公式拟合样品 CTO-8 的磁化强度  $M$  随温度  $T$  的变化关系 (图 2(a) 中右下角插图)<sup>[15]</sup>:

$$M(T) = CH/(T - \theta) + M_0(1 - AT^{3/2}) \quad (1)$$

其中, 第一项是描写顺磁性的居里-外斯公式,  $C$  是居里常数, 第二项是描写铁磁性的  $T^{3/2}$  定律,  $M_0$  是零温磁化强度,  $A$  与  $(k/2JS)^{3/2}$  成正比, 具体比例数值与晶格结构有关, 这里,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $J$  是交换积分,  $S$  是总自旋数, 拟合参数列于表 1 中。

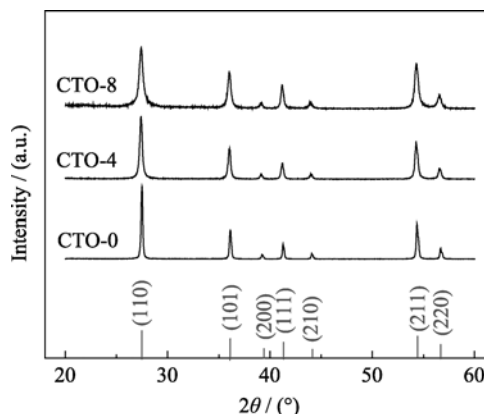


图 1 3 个未退火 CTO 样品的室温 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of three unannealed CTO samples at room temperature

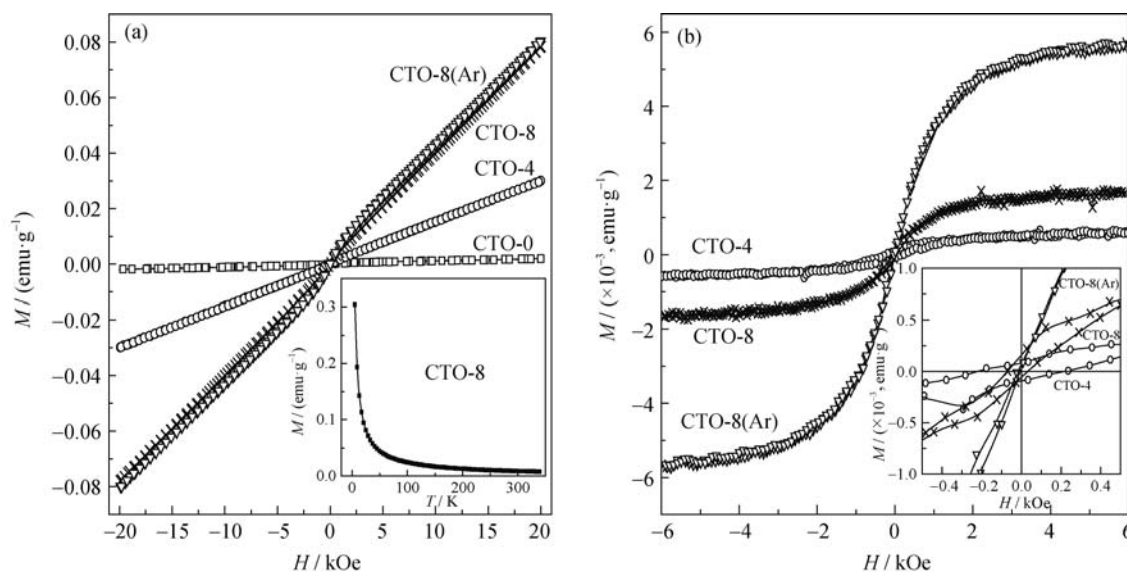


图 2 室温下 CTO-0, CTO-4, CTO-8, CTO-8(Ar) 未扣除(a)和已扣除(b)顺磁部分后掺杂样品的磁化强度  $M$  随磁场  $H$  的变化  
Fig. 2  $M$ - $H$  curves at room temperature of CTO-0, CTO-4, CTO-8, CTO-8(Ar) before (a) and after (b) deducted paramagnetic parts for doped samples.

The inset in (a) shows the  $M$ - $T$  curve from 5 to 305 K in a field of 2 kOe for sample CTO-8, where the solid curve represents the result fitted by Eq. (1) and the inset in (b) shows the partial hysteresis loops in low field

表 1 由公式(1)拟合样品 CTO-8 的  $M$ - $T$  曲线得到的参数  
Table 1 Fitting parameters for  $M$ - $T$  curve of sample CTO-8 by Eq. (1)

Temperature range/K	$C$ /(emu·g <sup>-1</sup> ·K·Oe <sup>-1</sup> )	$\theta$ /K	$M_0$ /(emu·g <sup>-1</sup> )	$A$ /K <sup>-3/2</sup>
5-340	0.00101	-1.81367	0.00602	$3.06796 \times 10^{-4}$
5-100	0.00104	-2.00563	0.00406	$1.10388 \times 10^{-4}$

考虑到  $T^{3/2}$  定律仅在低温下适用, 同时对 5~100 K 的  $M$ - $T$  曲线作了拟合, 所得参数也列于表 1 中。比较两组数据, 居里常数  $C$  相差无几, 零温磁化强度  $M_0$  相差较大,  $\theta$  为一个小的负值不能得出离子间存在反铁磁耦合的结论。不过磁性测量结果表明, 在很宽的温度范围内样品呈顺磁/铁磁混合相。

图 2(b) 是扣除顺磁性部分后磁化强度  $M$  随磁场  $H$  的变化, 右下角插图是低场部分, 除样品 CTO-8 (Ar) 的外, 其余样品都显示出清晰的磁滞回线。由图 2(b) 估计出的各样品的饱和磁化强度  $M_s$  和矫顽力  $H_c$  列于表 2, 从中可以看出两种趋势: (1) Cr 掺杂量较大的样品, 其饱和磁化强度  $M_s$  较大而矫顽力  $H_c$  较小; (2) 在 Ar 气中退火后饱和磁化强度  $M_s$  增大, 其矫顽力  $H_c$  减小。样品 CTO-8 (Ar) 的  $M_s = 5.5 \times 10^{-3}$  emu/g, 但  $H_c \approx 0$ , 表现为超顺磁性。Kaspar 等<sup>[9]</sup>通过测量零场冷却曲线 (ZFC) 确认 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有超顺磁性, 阻塞温度为 80 K。

为分析其铁磁性的来源, 对样品做了 XPS 和 EPR 分析, 由于各样品的结果类同, 这里仅给出对样品 CTO-8 的结果。图 3(a) 是样品 CTO-8

表 2 掺杂样品的室温饱和磁化强度  $M_s$  和矫顽力  $H_c$   
Table 2 Room-temperature saturation magnetizations  $M_s$  and coercive forces  $H_c$  for doped samples

Sample	$M_s$ / ( $\times 10^{-3}$ , emu·g <sup>-1</sup> )	$H_c$ / Oe
CTO-4	0.55	220
CTO-8	1.60	40
CTO-8 (Ar)	5.50	~0

中的 Cr2p 区域的密集扫描 XPS 图谱。Cr2p<sub>3/2</sub> 主峰结合能约为 576.4 eV, Cr2p<sub>1/2</sub> 与 Cr2p<sub>3/2</sub> 结合能之差为 9.7 eV, 表明样品中的 Cr 离子是 +3 价<sup>[16]</sup>。这个结果与 Osterwalder 等<sup>[7]</sup>对 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜中 Cr 的价态分析结果一致。图 3(b) 是样品 CTO-8 的 EPR 谱(微波频率 9.760 GHz, 微波功率 20.120 mW), 有效因子  $g = 5.55, 4.87, 2.66, 1.67$  和  $1.38$  的窄的低强度的共振线( $\delta$  信号)属于晶格内部的分散 Cr<sup>3+</sup> 离子<sup>[17-18]</sup>,  $g=1.97$  的宽的高强度的洛伦兹型共振线( $\beta$  信号)属于晶粒表面成团的 Cr<sup>3+</sup> 离子<sup>[19]</sup>。这一结果结合样品顺磁性强弱主要取决于 Cr 元素的掺杂量的结论, 可以认为掺入 TiO<sub>2</sub> 的 Cr<sup>3+</sup> 离子仅对顺磁性有贡献, 这一结论与 Ye 等<sup>[13]</sup>的理论分析是一致的。

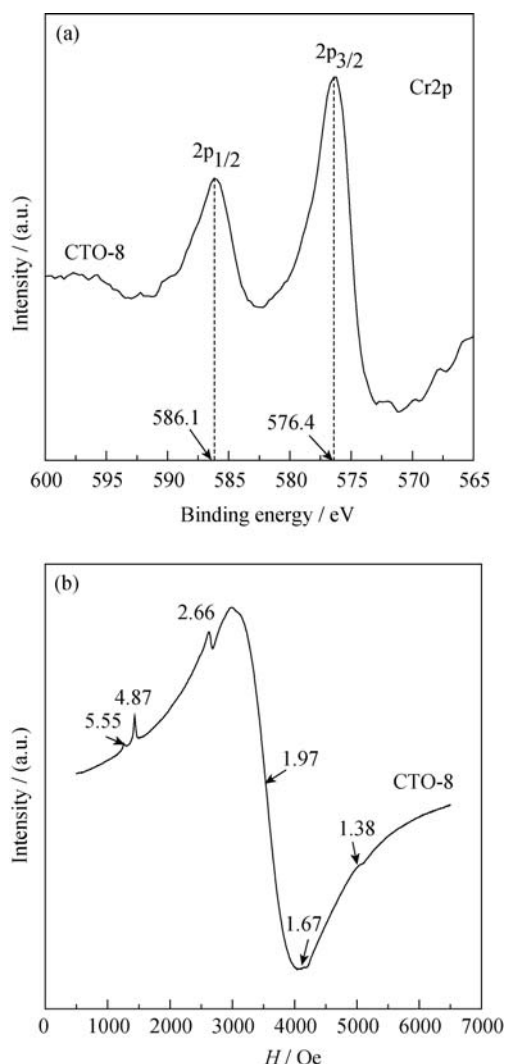


图 3 样品 CTO-8 的 Cr2p 区域的密集扫描 XPS 图谱(a)和室温 EPR 图谱(b)

Fig. 3 XPS spectrum of tight scans of Cr2p region for sample CTO-8 (a), and room-temperature EPR spectrum for sample CTO-8 (b)

Numbers in (b) are effective g-factors

XPS 分析确认掺入样品的是 Cr<sup>3+</sup> 离子, EPR 分析表明 Cr<sup>3+</sup> 离子仅对样品的顺磁性有贡献, 因而, 样品的铁磁性不可能来源于掺杂的 Cr 离子, 只能来源于掺杂引入的结构缺陷。+3 价的 Cr 离子替代 +4 价的 Ti 离子进入 TiO<sub>2</sub> 晶格, 引入的缺陷主要是氧空位, 此外还有 Ti 间隙离子。理论计算<sup>[13]</sup>和实验结果<sup>[8-9]</sup>都表明, 在 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 中, 铁磁性不可能来源于通过氧空位形成的束缚极化子。Coey 等<sup>[19]</sup>在讨论 HfO<sub>2</sub> 的铁磁性时, 提出了一个由氧空位与邻近 Hf 离子组成的分子轨道模型, 这样的分子轨道具有磁矩, 分子轨道之间通过直接交换作用产生铁磁性, 称为 *d<sup>0</sup>* 铁磁性。本课题组曾用类似的模型, 即氧空位与邻近 Ti 离子组成的分子轨道模型解释了非化学计量的 TiO<sub>2-x</sub>

粉末的室温铁磁性<sup>[20]</sup>。样品 CTO-8 与样品 CTO-4 比较, Cr 掺杂量大引入的氧缺陷浓度高, 并且, 由 XRD 分析结果可知 Cr 掺杂量大的样品平均晶粒尺寸小, 而尺寸较小的晶粒的表面积/体积比较大, 有利于氧空位在晶粒表面聚集。按照上面提到的分子轨道模型, 结合以上两点理由, 就可以理解样品 CTO-8 比样品 CTO-4 的饱和磁化强度 *M<sub>s</sub>* 大的原因。在 Ar 气中退火会使氧空位浓度进一步增大, 过多的氧空位在晶粒表面聚集会形成小的铁磁单畴, 导致样品 8-750 (Ar) 呈超顺磁性。可见, 氧空位对 Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 铁磁性的产生起重要作用。

### 3 结论

Cr 掺杂金红石 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末具有室温铁磁性。Cr 掺杂量较大的样品, 其饱和磁化强度 *M<sub>s</sub>* 较大而矫顽力 *H<sub>c</sub>* 较小; 在 Ar 气中退火可以使粉末的饱和磁化强度 *M<sub>s</sub>* 大大增加而矫顽力 *H<sub>c</sub>* 减小到零。Cr2p 区域的密集扫描 XPS 谱显示, 样品中的 Cr 离子都是以 +3 价的形式存在。EPR 谱分析表明 Cr<sup>3+</sup> 离子仅对样品的顺磁性有贡献。因此, Cr 掺杂金红石 TiO<sub>2</sub> 粉末的铁磁性不可能来源于 Cr 离子, 只能来源于掺杂 Cr 引入的结构缺陷, 其中, 氧空位起重要作用。

### 参考文献:

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, **287**(5455): 1019–1022.
- [2] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, *et al.* Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 2001, **291**(5505): 854–856.
- [3] Janisch R, Gopal P, Spaldin N A. Transition metal-doped TiO<sub>2</sub> and ZnO-present status of the field. *J. Phys.: Condens Matter*, 2005, **17**(27): R657–R689.
- [4] Hong N H, Ruyter A, Prellier W, *et al.* Room temperature ferromagnetism in anatase Ti<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> thin films: clusters or not? *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(25): 6212–6214.
- [5] Wang Z J, Tang J K, Zhang H G, *et al.* Ferromagnetism in chromium-doped reduced-rutile titanium dioxide thin films. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(11): 7381–7383.
- [6] Droubay T, Heald S M, Shutthanandan V, *et al.* Cr-doped TiO<sub>2</sub> anatase: a ferromagnetic insulator. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(4): 046103–1–3.
- [7] Osterwalder J, Droubay T, Kaspar T, *et al.* Growth of Cr-doped TiO<sub>2</sub> films in the rutile and anatase structures by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy. *Thin Sol. Films*, 2005, **484**(1/2): 289–298.
- [8] Kaspar T C, Heald S M, Wang C M, *et al.* Negligible magnetism in excellent structural quality Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> anatase: contrast with high-*T<sub>c</sub>* ferromagnetism in structurally defective Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(21): 217203–1–4.
- [9] Kaspar T C, Droubay T, Shutthanandan V, *et al.* Ferromagnetism

- and structure of epitaxial Cr-doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(15): 155327–1–12.
- [10] Wang Y X, Liu H, Li Z Q, *et al.* Role of structural defects on ferromagnetism in amorphous Cr-doped TiO<sub>2</sub> films. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(4): 042511–1–3.
- [11] Zhang X, Wang W H, Li L Y, *et al.* Effect of oxygen partial pressure on the ferromagnetism of Cr-doped TiO<sub>2</sub> films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(1): 015005–1–5.
- [12] Gao G Y, Yao K L, Liu Z L, *et al.* Magnetism and electronic structure of Cr-doped rutile TiO<sub>2</sub> from first-principles calculations. *J. Magn. Mag. Mater.*, 2007, **313**(1): 210–213.
- [13] Ye L H, Freeman A J. Defect compensation, clustering, and magnetism in Cr-doped anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(8): 081304–1–4.
- [14] Sangaletti L, Mozzati M C, Galinetto P, *et al.* Ferromagnetism on a paramagnetic host background: the case of rutile TM: TiO<sub>2</sub> single crystals(TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**(32): 7643–7650.
- [15] Liu S H, Hsu H S, Lin C R, *et al.* Effects of hydrogenated annealing on structural defects, conductivity, and magnetic properties of V-doped ZnO powders. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(22): 222505–1–3.
- [16] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN). 1992.
- [17] Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M, *et al.* Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **37**(2): 91–105.
- [18] Amorelli A, Evans Jeffrey C, Rowlands C C, *et al.* An electron spin resonance study of rutile and anatase titanium dioxide polycrystalline powders treated with transition-metal ions. *J. Chem. Soc.*, 1987, **83**(12): 3541–3548.
- [19] Coey J M D, Venkatesan M, Stamenov P, *et al.* Magnetism in hafnium dioxide. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(2): 024450–1–6.
- [20] Zhao Q, Wu P, Li B L, *et al.* Activation of room-temperature ferromagnetism in nonstoichiometric TiO<sub>2-δ</sub> powders by oxygen vacancies. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(7): 073911–1–5.