

碳掺杂二氧化钛的稀磁特性

张苏银¹, 周忠坡², 王海英², 熊锐¹, 石兢¹

(1. 武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072; 2. 河南师范大学 物理与材料科学学院, 河南 新乡 453007)

摘要:作为新型材料的稀磁半导体(DMS)在大规模集成电路、高频率器件和光电子器件等方面得到广泛的运用. 这主要源于稀磁半导体(DMS)同时具备半导体的电学性质和磁性材料的磁学性质. 采用放电等离子烧结(SPS)制备了碳纳米管掺杂的锐钛矿相二氧化钛和未掺杂锐钛矿相二氧化钛样品, 样品的结构、形貌、成分、氧空位和磁性等物理性质分别通过 XRD, TEM, Raman, XPS, PL, VSM 等表征手段进行了分析. 综合实验结果, 发现氧空位的存在和室温铁磁性正相关.

关键词:稀磁半导体; 放电等离子烧结; 二氧化钛; 氧空位; 室温铁磁性

中图分类号: O469

文献标志码: A

非金属离子, 过渡金属离子或者稀土金属磁性离子取代非磁性半导体中的部分阴离子或阳离子形成的新型材料具有弱磁性, 与一般磁性半导体比较而言其磁性较弱, 磁性元素的含量较低, 故称为稀磁半导体材料. 稀磁半导体材料同时具备半导体材料的电学性质和磁性材料的磁学性质^[1], 因此引起了广大科研工作者的浓厚兴趣. 电荷和自旋是电子所具有两种内禀属性. 以半导体材料为支撑的大规模集成电路、高频率器件和光电子器件, 其主要是利用载流子的电荷属性来处理 and 传递信息. 磁性材料中电子的另一个重要属性(电子自旋)在信息存储中得到广泛应用, 如磁带、磁盘等. 要实现自旋电子学的目标, 其关键在于实现对载流子自旋的有源控制, 制备出自旋极化率较高、居里温度(T_c)较高和自旋扩散长度较长的自旋电子材料^[2-3]. 因此过渡金属离子掺入半导体成为最广泛关注的对象.

金红石相(rutile)、锐钛矿相(anatase)和板钛矿相(brookite)是二氧化钛存在大自然中的3种常见晶型, 其中锐钛矿相和板钛矿相是属于亚稳态的晶型, 在550℃左右易转化为金红石型. 在所有3种晶型中, 其结构都是1个 Ti^{4+} 离子处在6个 O^{2-} 离子形成的 TiO_6 八面体中心. 二氧化钛是一种宽禁带的半导体材料. 在工业生产中具有非常广泛的运用, 可以作为发光材料、太阳能电池、光催化、介电材料等. 基于二氧化钛掺杂的稀磁半导体被广泛关注. 为此很多科学工作者进行Co, Fe, Cu, Mn, Ni, Cr等过渡金属离子掺杂实验, 发现室温铁磁性与掺杂离子类型、浓度、制备条件以及氧环境等因素有关. 为此针对室温铁磁性的产生机制展开了讨论, 提出了各种机制模型: 直接交换模型、超交换模型、RKKY和双交换模型等. 有些研究者提出室温铁磁性不是本征的, 而是由于掺杂离子团簇引起的, 还有些研究者认为室温铁磁是由磁性掺杂离子引起的, 不过大多数研究者还在支持室温铁磁性是本征的而且与氧空位密切相关^[4-6]. 本文通过非磁性离子掺杂来实现室温铁磁性, 并深入探究氧空位和室温铁磁性之间的内在关联.

本文结合溶胶凝胶法和放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering)制备了碳纳米管掺杂二氧化钛和未掺杂二氧化钛样品. Spark Plasma Sintering技术热处理二氧化钛有2个明显的优势: 1)快速的升温和降温过程, 避免了长时间加热使得晶粒过度粗化, 利于颗粒的纳米化; 2)烧结炉的真空与还原气氛, 不仅能达到长时

收稿日期: 2016-04-13; 修回日期: 2016-04-28.

基金项目: 国家自然科学基金(11474224; 11474225; 11304083); 国家973计划(2012CB821404); 河南师范大学博士科研基金(01026500257; 01026500121).

第1作者简介: 张苏银(1990-), 男, 江西吉安人, 武汉大学硕士研究生, 主要从事材料物理研究, E-mail: 742336980@qq.com.

通信作者: 熊锐, E-mail: Ruixiong@whu.edu.cn.

间通氢气处理的还原效果,还有利于氧空位的生成.通过XRD,TEM,Raman和XPS等测试对样品进行结构、形貌、成分等分析.通过测试未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末的磁性(M-H)以及光致发光(PL)谱测试分析氧空位与室温铁磁性的内在关联.

1 实验过程

1.1 样品制备

本实验采用溶胶凝胶法制备纯的锐钛矿二氧化钛纳米粉末.首先将10 mL的钛酸四丁酯与62.5 mL的无水乙醇溶剂混合,并且磁力搅拌均匀,在磁力搅拌下逐滴加入2 mL的2 mol/L的盐酸,再持续搅拌30 min,然后再加入37.5 mL的无水乙醇并且搅拌2 h再置于烘箱70 °C烘干,再经过碾磨,多次离心洗涤,最后在马弗炉中450 °C退火4 h可以得到纯的锐钛矿相二氧化钛粉末.分别将0.75 g的纯锐钛矿相二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末放入直径为15 cm的碳模具中,在粉末的两端放置石墨毡,并在石墨毡的外层使用碳模压头,将粉末压实连同模具放进SPS烧结炉中,密封后抽真空大约至15 Pa以下,然后在4 min内快速升温到400 °C稳定,再用1 min升到450 °C,并在升温过程中缓慢的增加压力到6000 N,在450 °C保持压力在6000 N并保温5 min后自然冷却到150 °C,减压后将模具取出,取出模具中之前放置的烧结成陶瓷片的样品.分别对进行了等离子放电烧结处理的未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛陶瓷片的两个表面进行相同厚度的打磨直到陶瓷表面光洁,目的是除去陶瓷表面的石墨毡,并将圆形陶瓷片的周边打磨光洁,将打磨光洁的陶瓷片使用丙酮清洗后研磨成粉末备后续实验使用.

1.2 实验样品表征

采用X射线衍射来探测确定样品的组分相组成,采用Bruker AXS D8 (Cu K α , $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$).采样间隔为0.02°,采样速度为6°/min.使用日本电子JEOL JEM-2010高分辨透射电子显微镜(TEM),日本电子JEOL FEF场发射超高分辨透射电子显微镜(TEM)进行拍摄.测试拉曼光谱(Raman)是在室温下用共焦拉曼显微镜(英国-1000)514.5 nm的Ar+激光,测试范围100~1000 cm $^{-1}$.样品的化学组分和掺杂离子的化学价态是通过X射线光电子能谱(XPS)的MgK α 来检测的.光致发光(PL)谱测试是使用氙灯作为光源,激光波长为300 nm,扫描范围为350 nm到550 nm,扫描速率为240 nm/min.室温磁性测量通过物性(量子设计PPMS-9)测量系统中的磁强计(VSM)进行测试.

2 实验结果与讨论

从图1可以得到25.39°,37.95°,48.12°,54.01°,55.10°,62.80°,68.80°,70.40°和75.24°出现衍射峰对应晶面指数依次为(101),(004),(200),(105),(211),(204),(116),(220)和(215).这些都是锐钛矿相,衍射峰中未发现晶红石相以及其他杂质相,说明掺杂的碳纳米管碳离子进入了二氧化钛晶格中形成了单一的锐钛矿相,不存在其他杂相.通过谢乐公式($D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$, $K=0.89$, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, β 是半峰宽)计算,样品的晶粒尺寸在10 nm左右.

图2(a)为碳纳米管掺杂二氧化钛粉末的TEM形貌图,从图2(a)可以看出,样品为

大小尺寸均匀的纳米颗粒,颗粒直径约为10 nm.图2(b)为碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品的选区电子衍射花样图谱.通过计算衍射环得出对应晶面指数分别为(101),(004),(200),(105)和(211).这些都是锐钛矿相,没有出现金红石相以及其他杂相.这与XRD测试的结果一致.

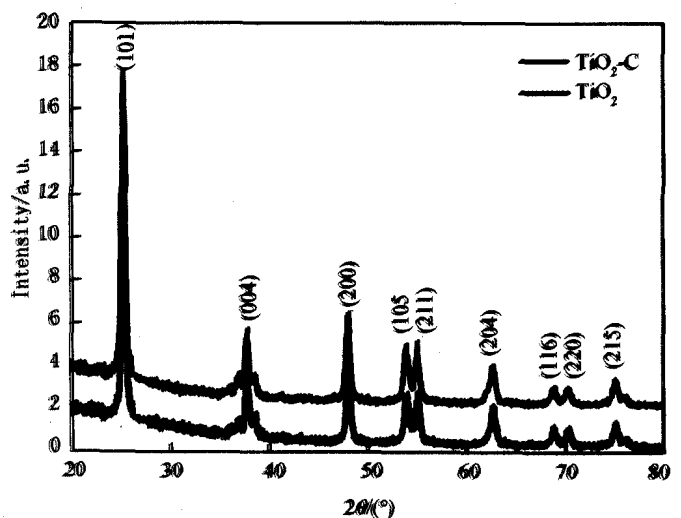
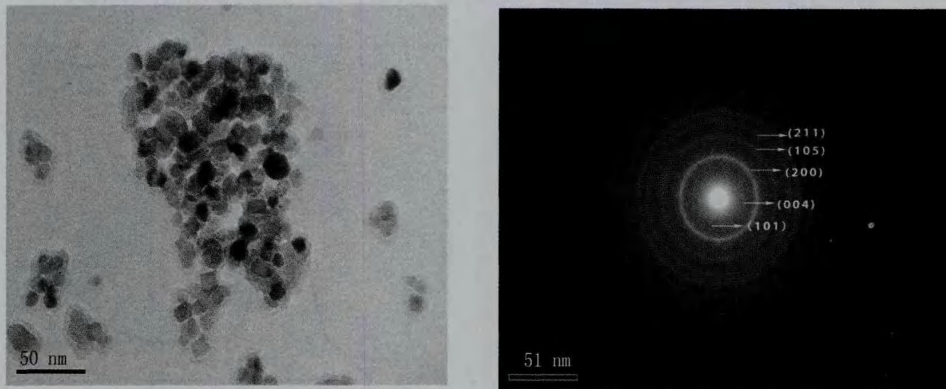


图1 未掺杂锐钛矿二氧化钛XRD图和碳纳米管掺杂二氧化钛XRD图



(a) 为碳纳米管掺杂二氧化钛粉末的TEM形貌图

(b) 为碳纳米管掺杂二氧化钛粉末选区电子衍射花样图

图2 碳纳米管掺杂二氧化钛的TEM图

为了进一步表征未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末的结构,对样品进行了拉曼光谱的测试.其测试的结果如图3所示.从图3可以看出,未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品出现了5个拉曼散射峰.峰位 145 、 198 、 400 、 $513+519$ 和 639 cm^{-1} 分别代表 $E_{g(1)}$ 、 $E_{g(2)}$ 、 $B_{g(1)}$ 、 $A_{1g} + B_{1g(2)}$ 和 $E_{g(3)}$ 振动模式^[7-8].这些振动模式都是锐钛矿二氧化钛的拉曼振动模式,但是与标准峰位比出现了轻微的蓝移.这是由于晶粒尺寸与氧空位的不同造成的.综上所述,制备的样品都是锐钛矿结构,不存在C的团簇和C-Ti结构等杂质相.这与XRD,TEM测试分析的结果是一致的.

为进一步对样品的中元素Ti、O和C价态进行分析,对样品未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末都进行XPS测试.图4是碳纳米管掺杂二氧化钛的XPS图谱.图4(a)是碳纳米管掺杂二氧化钛粉末的O1s图谱,通过分峰处理,可以从图谱中得到3个重要峰,分别对应结合能 529.80 eV、 530.14 eV和 531.64 eV.结合能 529.80 eV的峰主要是由二氧化钛晶体中的Ti-O结构引起的.结合能 530.14 eV的峰由二氧化钛晶格中的结构Ti-O-C引起的.Ti-O-C结构的存在这也证实了C离子取代了二氧化钛晶格中的Ti离子位置,掺入锐钛矿晶格.结合能为 531.64 eV的峰主要是由样品表面空气中的有机物或者吸附样品表面水中的羟基

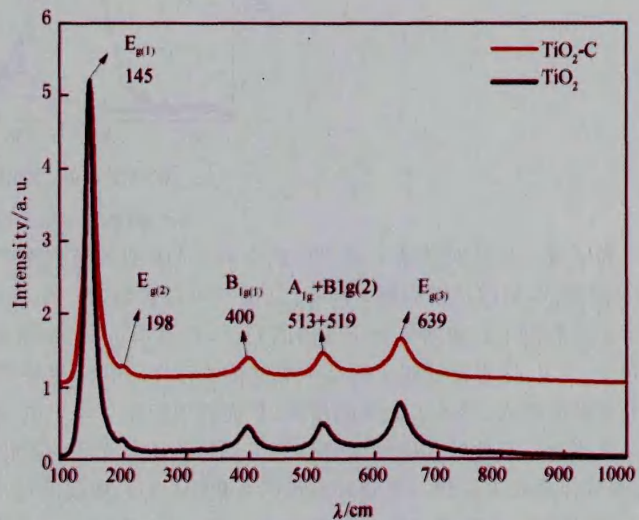


图3 未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品的拉曼光谱图

(-OH)造成的^[9-10].未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末的Ti2p图谱如图4(b)所示,位于 459.1 eV和 464.9 eV的2个峰对应未掺杂二氧化钛的Ti2p,结合能为 458.6 eV和 464.4 eV的2个峰对应碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品的Ti2p.位于 459.1 eV和 458.6 eV的2个峰对应 $\text{Ti}2p^{3/2}$,位于 464.9 eV和 464.4 eV的2个峰对应 $\text{Ti}2p^{1/2}$.实验结果都与标准数据库中Ti2p轨道结合能数值很接近,这也证实了Ti元素主要以 Ti^{4+} 的形式存在.但是从数据可以看出掺C的样品比未掺杂的样品的Ti2p对应的结合能偏小,这是由于C1s轨道与Ti2p轨道交叠的结果.图4(c)是碳纳米管掺杂二氧化钛粉末中的C1s轨道的X射线光电子能谱.通过对C1s图谱分峰处理得到3个重要的峰,分别位于 284.7 eV、 286.1 eV和 288.7 eV^[11].结合能为 284.7 eV峰是有机碳(C_n)引起的.结合能为 286.1 eV的峰是由碳纳米管掺杂二氧化钛晶格中的C-O结构造成的,而峰位为 288.7 eV是由C=O双键引起的.C-O结构的存在证实碳纳米管掺杂二氧化

钛中的 C 离子取代 Ti 离子掺入了锐钛矿晶格^[11]. 通过 XPS 分析 C 掺入二氧化钛的原子比是 4%.

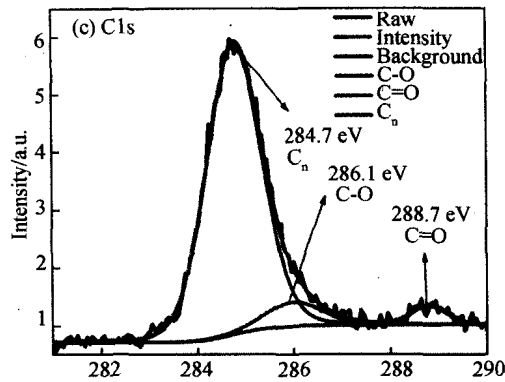
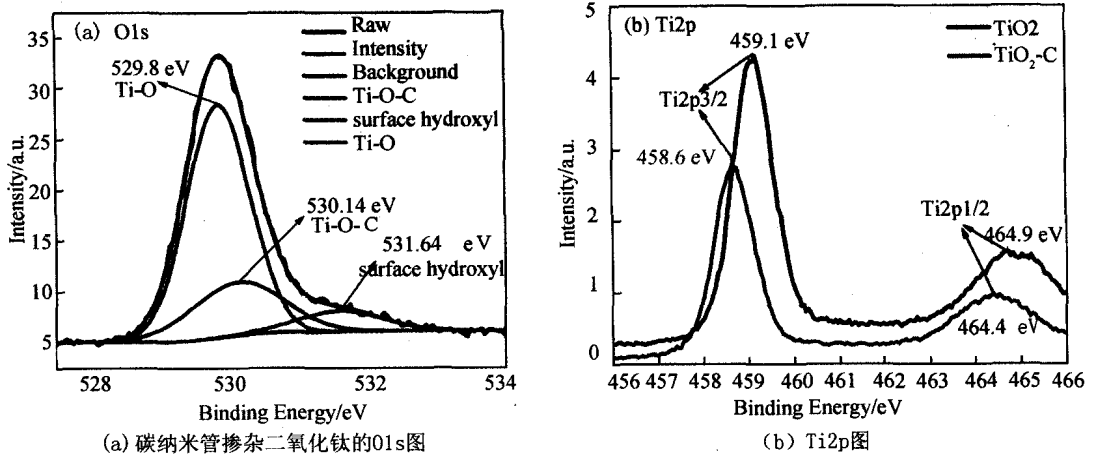


图4 碳纳米管掺杂二氧化钛的XPS图

为了进一步证实样品中氧空位的存在,对碳纳米管掺杂二氧化钛和未掺杂二氧化钛进行了光致发光(PL)谱测试,测试结果如图 5 所示.从图 5 可以看出,在 440 nm 到 500 nm 之间有 4 个明显的峰.这可能是来自光生载流子在缺陷复合所发出的光子,其中 468.8 nm 和 482.0 nm 这两个峰是在氧空位处复合所发出的光子^[12-16].这直接证实了样品中氧空位的存在.同时,相较于未掺杂锐钛矿样品,碳纳米管掺杂的二氧化钛由于碳的掺入,导致表面缺陷增多,从而有效阻止了光生电子空穴对的复合,因而其 PL 谱的强度减弱.

未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品的磁化强度随外磁场的变化(M-H)曲线如图 6 所示.测试样品粉末磁化强度随外磁场的变化(M-H)曲线的温度是 300 K,加的磁场强度为 10 000 A/m.从图 6 可以看出,未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品的磁化强度都在随磁场的增大逐渐达到饱和,呈现出铁磁磁滞回线性即出现室温铁磁性.从图 6 还可以注意到,未掺杂二氧化钛粉末的饱和磁矩 M_s 为 $0.0015 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$,而掺碳纳米管的二氧化钛的饱和磁矩较大,达到 $0.00275 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$,约为未掺杂样品的 2 倍.这表明碳的掺入使二氧化钛具有更强的室温铁磁性.结合 TEM,PL 和 XPS 数据分析可知,由于制备的样品尺寸为约 10 nm 的颗粒,纳米颗粒将存在大量表面缺陷,其中包括氧空位缺陷,随着碳纳米管的掺入,样品表面缺陷增多,氧空位的浓度相应升高.即对于碳掺杂样品,由于碳的掺入,导致体系氧空位缺陷浓度增加.最近,第一性计算表明,当锐钛矿相二氧化钛中存在氧空位时,每个氧空位产生两个电子,这两个电子将被氧空位最近的三个 Ti 原子捕获,体系中有净磁矩 $0.533 \mu_B$ 产生^[17].C 原子是非磁性离子,C 取代 Ti 原子掺入锐钛矿相二氧化钛后,本身不会产生磁矩.所以对于碳纳米管掺杂二氧化钛,碳纳米管掺杂二氧化钛的磁性的提升,来源于氧空位浓度的有效增加.

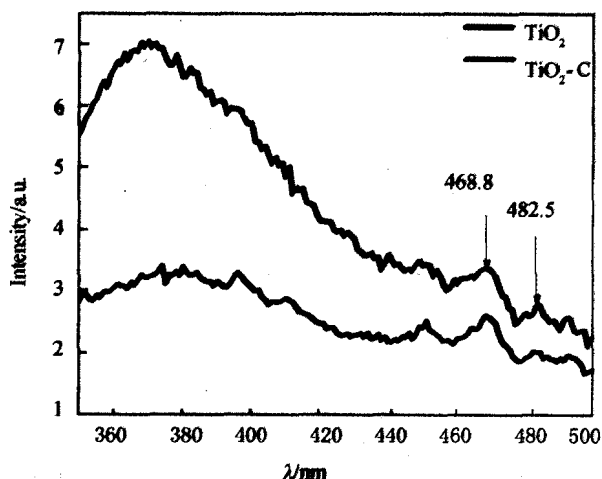


图5 碳纳米管掺杂二氧化钛和未掺杂二氧化钛的PL谱

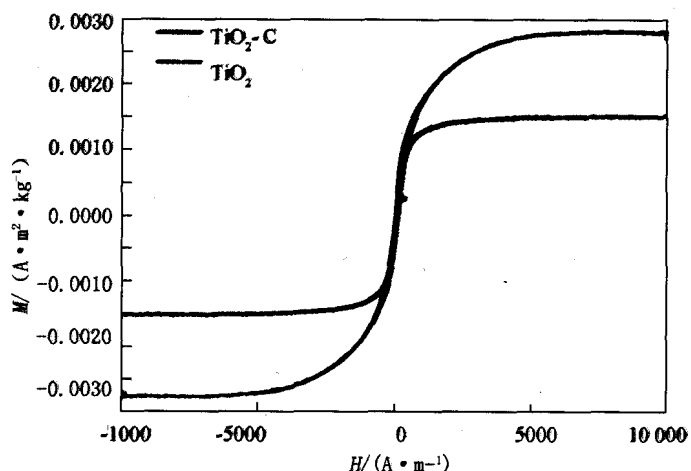


图6 未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛的室温M-H曲线

3 结论

本文结合溶胶凝胶法和SPS法制备了碳纳米管掺杂二氧化钛和未掺杂二氧化钛样品。通过XRD, TEM, Raman, XPS和PL分析表明,所制备的2个样品均为纯锐钛矿相二氧化钛,而且碳纳米管的掺入导致碳纳米管掺杂的锐钛矿相的氧空位等缺陷浓度远大于未掺杂样品。铁磁磁滞回线性特征即室温铁磁性在未掺杂二氧化钛样品和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品都呈现了,而且掺碳纳米管的二氧化钛样品的饱和磁矩的数值约为未掺杂样品的2倍。未掺杂二氧化钛和碳纳米管掺杂二氧化钛粉末样品的氧空位浓度和饱和磁矩之间存在着正相关关系。这为室温铁磁性是锐钛矿相二氧化钛的本征属性和室温铁磁性与氧空位密切相关这一理论观点提供了实验上的参考。

参 考 文 献

- [1] OHNO H, MATSUKURA F, OHNO Y, et al. Semiconductor Spin Electronics[J]. JSAP International, 2002, 5: 4-13.
- [2] JANISCH R, GOPAL P, SPALDIN N A, et al. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO-present status of the field[J]. J Phys Condens Matter, 2005, 17(27): 657-689.
- [3] DIETL T, SPEARTON, ABERNATHY C R, et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides[J]. J Appl Phys, 2003, 93(1): 1-13.
- [4] BAPNA K, CHOUDHARY R J, PANDEY S K, et al. Electronic depiction of magnetic origin in undoped and Fe doped TiO₂-d epitaxial thin films[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99: 112502.
- [5] YANG J Y, HAN Y L, HAN L, et al. D carrier induced intrinsic room temperature ferromagnetism in Nb: TiO₂ film[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(20): 202409.
- [6] WANG X, SONG Y, TAO L L, et al. Origin of ferromagnetism in aluminum-doped TiO₂ thin films: Theory and experiments[J]. Appl Phys Lett, 2014, 105(26): 262402.
- [7] SANTARA B, PAL B, GIRI P K. Signature of strong ferromagnetism and optical properties of Co doped TiO₂ nanoparticles[J]. J Appl Phys, 2011, 110(11): 594-599.
- [8] OHSAKA T. Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂[J]. J Phys Soc Jap, 1980, 48(5): 1661-1668.
- [9] DONG F, ZHAO W R, WU Z B, et al. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂(2) with 1D nanostructure prepared by the nano-confinement effect[J]. Nanotech, 2008, 19(36): 2618-2624.
- [10] MEHRNAZ G, BAYATI R. Photocatalytic activity and formation of oxygen vacancies in cation doped anatase TiO₂ nanoparticles[J]. International, 2014, 40(7): 10247-10253.
- [11] CHEN Y, MA X, CUI X, et al. In situ synthesis of carbon incorporated TiO₂ with long-term performance as anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 302: 233-239.
- [12] SIDDHAPARA K, SHAH D. Characterization of nanocrystalline cobalt doped TiO₂ sol-gel material[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 352(1): 224-228.

- [13] DEJENE F B, ONANI M O, TARUS P K, et al. The effect of rate of hydrolysis on structural and optical properties of the TiO_2 nanoparticles prepared by a sol-gel method[J]. *Physica B*, 2015, 480: 213-218.
- [14] KUMAR P M, BADRINARAYANAN S, SATRY M, et al. Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 358(1/2): 122-130.
- [15] YU J, YU H, CHENG B, ZHAO X, et al. The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(50): 13871-13879.
- [16] HUANG C, GUO Y P, LIU X Q, et al. Structural and optical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ films prepared by sol-gel spin coating[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 505(1/2): 141-144.
- [17] ZHOU Zhongpo, WANG Haiying, YANG Zongxian, Intrinsic defect-mediated magnetism in Fe+N codoped TiO_2 [J]. *J Alloy Compd*, 2016, 657: 372-378.

Magnetic Properties of Carbon Doped TiO_2 Nanoparticles

ZHANG Suyin¹, ZHOU Zhongpo², WANG Haiying², XIONG Rui¹, SHI Jing¹

(1. Key Laboratory of Artificial Micro-and Nano-structures of Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. College of Physics and Material Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Diluted magnetic semiconductor (DMS) is a new functional semiconductor and magnetic material with the electronic properties and magnetic properties having the application prospects in large scale integrated circuit high frequency device and optoelectronic device. We prepared C doped anatase TiO_2 and pure anatase TiO_2 nanoparticles by spark plasma sintering (SPS). The X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Raman analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the photoluminescence (PL) and vibrating sample magnetometer (VSM) were used to analyze the structure, morphology, element, oxygen vacancy and magnetic properties of nanoparticles. According to the results of the analyses, we found that the room-temperature ferromagnetism of C doped TiO_2 and pure TiO_2 nanoparticles were sensitive related to oxygen vacancies.

Keywords: dilute magnetic semiconductor; spark plasma sintering; TiO_2 ; oxygen vacancies; room-temperature ferromagnetism