

Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} 体材中氢退火引起的铁磁性 及结构相变*

孔令刚 康晋锋[†] 王 漪 刘力锋 刘晓彦 张 兴 韩汝琦

(北京大学微电子学研究所, 北京 100871)

(2005 年 6 月 10 日收到, 2005 年 9 月 20 日收到修改稿)

利用固相反应法在 700℃—1000℃不同的温度下、空气中烧结 Co₃O₄ 和 TiO₂ 混合物, 制备了 (Co₃O₄)_{x/3}(TiO₂)_{1-x} (0 < x ≤ 0.1) 样品. 所有的烧结样品均表现出顺磁行为, 但经 500℃ 氢退火后均表现出室温铁磁性. X 射线衍射 (XRD) 分析显示, 在所有样品中均存在钙钛矿相 CoTiO₃, 说明 Co₃O₄ 与 TiO₂ 反应形成了 CoTiO₃, 同时, 在 700℃ 低温和 900℃ 以上的高温烧结样品中分别观察到了单相的锐钛矿和金红石相结构. 经高温烧结的样品在 500℃ 氢退火后, CoTiO₃ 相消失, 锐钛矿相的 Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} 形成. X 射线光电子能谱 (XPS) 分析显示, 氢退火样品中的 Co 以 +2 氧化价态存在, 同时没有观察到金属态的 Co. 这说明氢退火样品中的室温铁磁性不是源于金属 Co 颗粒的形成, 而是与钙钛矿结构的 CoTiO₃ 相的消失和锐钛矿型的 Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} 相的形成有关. (Co₃O₄)_{x/3}(TiO₂)_{1-x} (0 < x ≤ 0.1) 样品中的室温铁磁性可能源于锐钛矿型的 Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} 相的本征铁磁性, 伴随着结构相变而产生的 Co 离子之间的铁磁交换相互作用或许是样品室温铁磁性产生的根本原因.

关键词: 室温铁磁性, 结构相变, 锐钛矿, 氢退火

PACC: 7550P, 7500, 3365F

1. 引 言

稀磁半导体由于在自旋电子学中的潜在应用价值而得到了非常广泛的研究. 到目前为止, 人们研究的较多的两种类型的稀磁半导体就是掺杂磁性离子的 II-VI 族化合物半导体以及 III-V 族化合物半导体. 比如 (Cd, Mn)Te^[1] 和 (Ga, Mn)As^[2], 但是由于它们的居里温度一般低于 110K, 所以限制了它们的实际应用. 室温铁磁半导体 Co_xTi_{1-x}O_{2-δ}^[3] 的发现弥补了这项不足, 适合于自旋电子学器件的发展需要, 有希望得到实际应用. 目前, 锐钛矿结构^[3, 4] 和金红石结构^[5, 6] 的这种铁磁半导体多晶和单晶样品都已被成功制备. 实验方法上除了分子束外延^[3]、金属有机化学气相沉积^[7]、反应共溅射^[8] 和脉冲激光沉积^[9] 等镀膜技术外, 还包括离子注入技术^[10] 以及 sol-gel 方法^[11, 12]. 用高温固相烧结合后氢退火制备这种材料的块材的方法还未见报道, 而且对于这种铁磁半导体材料的磁性起因意见不一. 有文献报道

说 Co 离子替代了 TiO₂ 中的 Ti 离子, Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} 本身具有室温铁磁性^[4, 8], 而另一些研究则认为金属 Co 簇引起了这种材料的铁磁性^[9, 13]. 我们用高温固相烧结合以及氢退火的方法成功制备出了具有室温铁磁性的多晶 Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} 铁磁块材样品. 结果显示, 样品的铁磁性起源于 Co_xTi_{1-x}O_{2-δ} 的本征铁磁性, 而不是起源于金属 Co 的颗粒.

2. 实 验

实验所用原料为分析纯 Co₃O₄ 和 TiO₂ 粉末, 利用湿法球磨将两种原料按一定的摩尔比混和均匀, 然后烘干、预烧, 预烧完再球磨, 接着将粉末烘干、压片. 最后将样品在大气环境下于 700℃ 到 1000℃ 的温度范围内分别烧结 15h. 然后将制备出的样品在 10% H₂/Ar 混和气氛中于 500℃ 退火 1h. X 射线衍射结果是利用 Cu Kα₁ 射线在 Rigaku Dmax/2000 衍射仪上获得的. 利用 VG MK II X 射线光电子能谱仪测得

* 国家高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20040001026) 和国家自然科学基金 (批准号: 10234010) 资助的课题.

[†] E-mail: kangjf@ime.pku.edu.cn

了铁磁性样品的 X 射线光电子能谱, X 射线源为 Al K α 射线 ($h\nu = 1486.6\text{eV}$). 利用 SQUID 测量了样品在室温下的磁滞回线.

3. 结果与讨论

理论研究表明, Co 在锐钛矿结构 TiO_2 中的固溶度为 10%^[14]. 在 $0 < x \leq 0.1$ 的范围内, 固相反应法制备的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 样品的性能、相结构组成与 x 值的大小无关, 而只与烧结温度有关. 随着烧结温度的提高, 样品中的锐钛矿相 TiO_2 逐步转变为更稳定的金红石相 TiO_2 , 金红石相的相对含量增加. 氢退火后得到的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 样品的性能也与 x 值的大小没有太大关系. 对于 700 $^\circ\text{C}$ 烧结的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 样品, 我们分别测量了它在氢退火前后的磁滞回线, 见图 1(a) 和 (b). (a) 中的插图给出了氢退火前样品的磁化率 (χ) 随温度 (T) 的变化规律. 根据对测量结果进行的曲线拟合, 很明显可以看出, 未经氢退火的样品的磁化率随温度的变化满足居里韦斯定律, 样品表现出顺磁行为. 而当在 500 $^\circ\text{C}$ 氢退火 1h 后, 样品在温度 $T = 300\text{K}$ 时呈现出铁磁性, 从磁化强度 (M) - 磁场 (H) 曲线可以看出样品的矫顽力约为 336kA/($4\pi\text{m}$). 1000 $^\circ\text{C}$ 下烧结的样品, 在室温下也表现出顺磁行为, 但是氢退火后样品同样表现出了铁磁性, 如图 2 所示. 铁磁性的产生同氢退火引起的样品的结构相变密切相关.

图 3(a) 给出了未烧结样品的 XRD 图 (b) 和 (c) 分别给出了在 700 $^\circ\text{C}$ 和 1000 $^\circ\text{C}$ 烧结的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 样品在氢气气氛中退火前后的 XRD 图. (a) 说明烧结前样品中包含锐钛矿相 TiO_2 和 Co_3O_4 两种实验原料成分, 700 $^\circ\text{C}$ 烧结的样品, 氢退火前样品包含锐钛矿相 TiO_2 和钙钛矿相 CoTiO_3 两种相结构, Co_3O_4 相消失, 证明 TiO_2 和 Co_3O_4 发生了固相反应. 氢退火后非磁的钙钛矿相消失, 只剩单一的锐钛矿相. 样品中没有检测到金属 Co 的衍射峰, 也没有检测到 Co_3O_4 的衍射峰. 但是氢退火前后对应于锐钛矿相的衍射峰发生了约 0.13 $^\circ$ 的微小偏移, 偏移量超出了测量仪器的误差范围, 表明物质组成发生了变化, 应该这是由于 Ti^{4+} 被 Co 离子替代所造成的晶体结构的细微变化引起. 1000 $^\circ\text{C}$ 烧结的样品包含金红石相 TiO_2 和钙钛矿相 CoTiO_3 两种相结构, 氢退火后样品的相成分组成也发生了变化, 出现了新的锐钛矿相结构, 但是含量较少, 样品中也没有观察到金属 Co

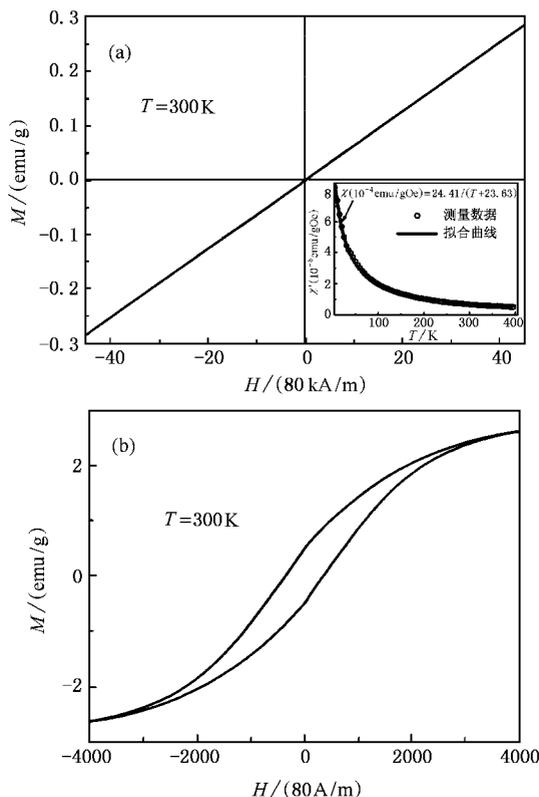


图 1 700 $^\circ\text{C}$ 烧结的样品在氢气气氛中退火前后的磁滞回线 (a) 退火前, 插图给出的是磁化率 χ 随温度 T 的变化规律 (b) 退火后

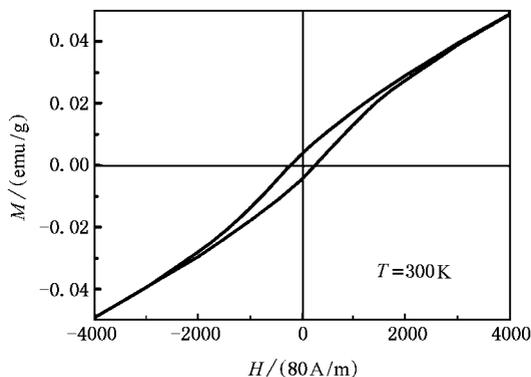


图 2 1000 $^\circ\text{C}$ 烧结的样品在氢气气氛中退火后的磁滞回线

的衍射峰. 如图中所示, 从氢退火前后样品的相组分含量的相对变化可以初步断定, 样品的铁磁性应该是起因于具有锐钛矿结构的一种新物质. 对于在 1000 $^\circ\text{C}$ 下烧结, 然后氢退火的样品而言, 由于这种新物质的含量较少, 导致测量得到的样品的磁化强度相对于 700 $^\circ\text{C}$ 烧结的样品的磁化强度小.

从 700 $^\circ\text{C}$ 到 1000 $^\circ\text{C}$, 随着烧结温度的提高, 生成

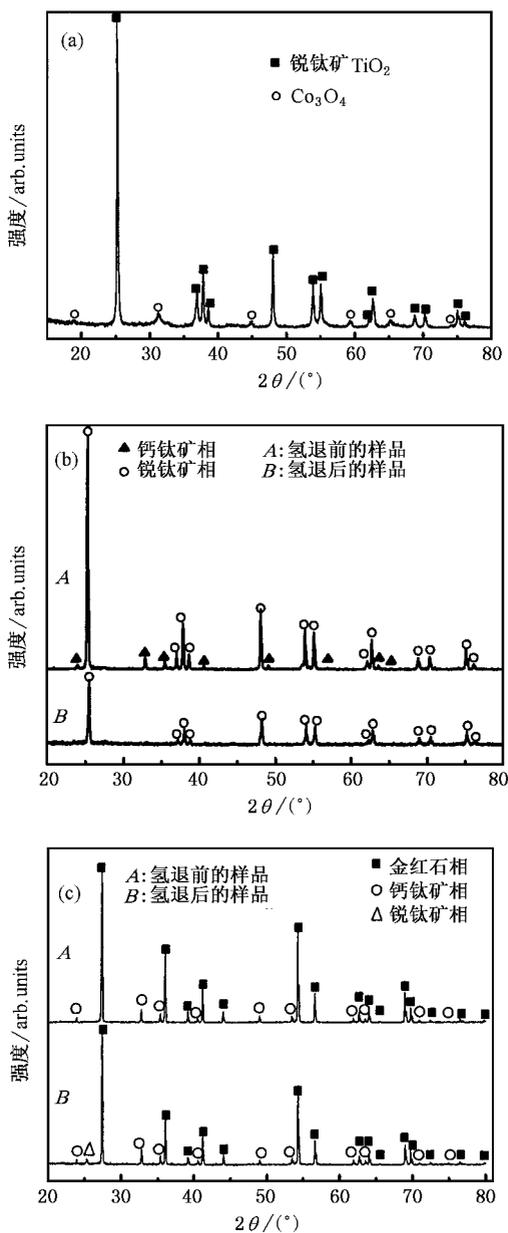


图3 烧结前的样品未经氢退火和两种温度下烧结得到的样品氢退火前后的 XRD 图 (a) 烧结前未氢退火 (b) 700°C (c) 1000°C

的样品的相结构组成在逐步发生变化, 样品中金红石相的相对含量逐步增加, 而锐钛矿相则减少. 在 900°C 以上的时候, 烧结的样品中锐钛矿相消失, 出现了金红石相. 氢退火后样品均具有铁磁性, 而且铁磁性都起源于具有锐钛矿结构的这种新物质.

为了分析氢退火前后样品中的元素价态, 对于 700°C 烧结的样品, 氢退火前后我们都对其做了 XPS 测量, 结果见图 4 (a) 和 (b) 所示. 测量结果均用碳的 $\text{C}1s$ 峰进行了校正. 氢退火前样品中的 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 和

$\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰的位置分别在 464.33eV 和 458.54eV , 两个峰之间的能量差值为 5.79eV , 同锐钛矿结构 TiO_2 中的 Ti 的两个 $2p$ 峰之间的结合能值差 (5.7eV)^[15] 基本相同. Co 的两个 $2p$ 峰的位置分别在 796.85eV 和 781.04eV , 两个峰之间的差值为 15.81eV . 对于 Co—Co 成键环境而言, 两峰之间的差值大小为 15.105eV ^[16]. 因此样品中 Co 应该是以与 O 结合的方式存在的. 而且在两个 Co 峰的高能侧, 存在两个卫星峰, 卫星峰结构是高自旋 Co^{2+} 的典型特征. 对于氢退火后的样品, 相应的 Ti 的 $2p$ 峰的位置分别为 464.69eV 和 458.9eV , 从这两个数值分析可以得到样品中的 Ti 仍然处于 +4 态. Co 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰的位置分别为 797.01eV 和 781.29eV , 在两个 $2p$ 峰的高能侧同样存在两个卫星峰, 结合两个峰值之间的差值可确定样品中的 Co 的价态仍然为 +2. 1000°C 烧结的样品的 X 射线光电子能谱测量结果同样显示氢退火前后样品中的 Co 的价态均为 +2, 没有检测到金属性的 Co—Co 键.

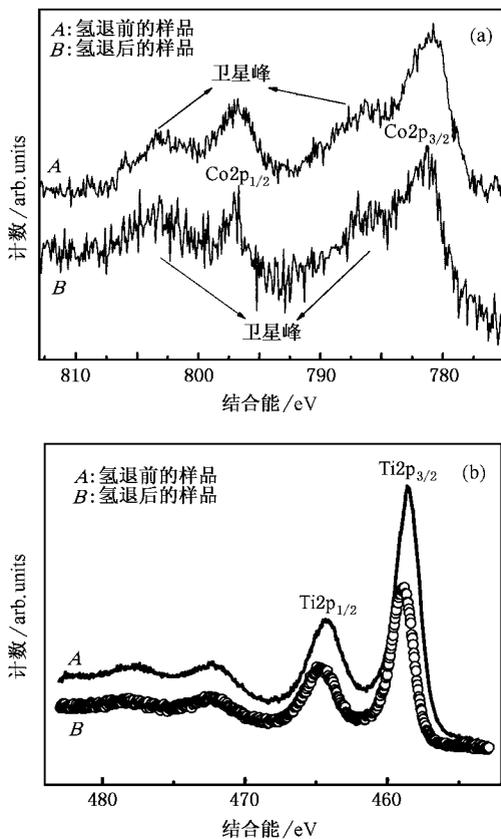


图4 700°C 烧结的样品氢退火前后的 XPS 谱 (a) Co 的 $2p$ 带图 (b) Ti 的 $2p$ 带图

综合 XRD 结果和 XPS 实验数据, 可以看出样品

的铁磁性起源于半导体 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 的铁磁性,而不是由金属态的 Co 颗粒引起的. 700°C 烧结生成的样品在氢退火过程中,钙钛矿相 CoTiO_3 发生相变,形成新的具有锐钛矿结构的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. 氢退火引起了样品的结构相变, CoTiO_3 相消失,生成的锐钛矿结构的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 具有室温铁磁性. 对于 1000°C 烧结生成的样品,由于烧结温度较高,得到的样品更加致密. 氢退火造成了部分 CoTiO_3 相发生相变. 早先有实验研究指出在金红石结构 TiO_2 基体中,微量的锐钛矿结构 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 引起了样品的室温铁磁性, $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 由 Co 离子替代锐钛矿相 TiO_2 中 Ti 的位置而形成^[17], 这同我们的 1000°C 烧结而后氢退火得到的样品的实验结果有些相似. 700°C 和 1000°C 之间的烧结温度制备的样品氢退火后也都具有铁磁性. 根据分析,样品的铁磁性均由锐钛矿结构的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 的本征铁磁性引起. 有文献报道, $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 半导体的铁磁性起因于氧空位诱导的 Co^{2+} 之间的铁磁交换相互作用^[12,18]. 由于我们的实验过程中采用了氢退火,而且 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 中的 Co 与 Ti 元素的价态存在差异,因此在结构相变过程中,有可能形成了氧空位来弥补此价态差异,并造成了样品的室温铁磁性. 也有研究用类似的磁

性离子之间的铁磁交换相互作用机理来解释过其他氧化物稀磁半导体的室温铁磁性的起因^[19].

高温固相反应法工艺简单,容易控制,可以用这种方法来制备靶材,生长高性能的单晶或多晶薄膜材料,从而为实现此种铁磁半导体材料在自旋电子学器件中的应用奠定基础. 氢退火工艺引起了样品的结构相变,对样品铁磁性的产生起了决定作用,因此制备工艺会影响样品的磁性能.

4. 结 论

用高温固相反应法制备了 $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{x/3}(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ($0 < x \leq 0.1$) 多晶样品,结构和磁学性能分析表明, 700°C 及其以上烧结的样品在经过氢退火后具有室温铁磁性. 研究表明,氢退火工艺引起的钙钛矿相 CoTiO_3 向锐钛矿相 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 的相变,对样品铁磁性的产生起了至关重要的作用. 氧空位诱导的 Co^{2+} 之间的铁磁交换相互作用也许是 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 的本征铁磁性产生的根本原因. 这样的结果表明,形成含 Co^{2+} 的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 结构薄膜是制备具有室温铁磁性的 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 铁磁半导体薄膜的有效途径之一.

- [1] Turner A E, Gunshor R L, Datta S 1983 *Appl. Opt.* **22** 3152
- [2] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [3] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T *et al* 2001 *Science* **291** 854
- [4] Chambers S A, Thevuthasan S, Farrow R F C *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3467
- [5] Matsumoto Y, Takahashi R, Murakami M *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 2)* **41** L1204
- [6] Shutthanandan V, Thevuthasan S, Heald S M *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4466
- [7] Seong N J, Yoon S G, Cho C R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4209
- [8] Park W K, Ortega-Hertogs R J, Moodera J S *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8093
- [9] Kim J Y, Park J H, Park B G *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 017401
- [10] Kim D H, Yang J S, Kim Y S *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4574
- [11] Cho J H, Kim B Y, Kim H D *et al* 2004 *Phys. Stat. Sol. (b)* **241** 1537
- [12] Manivannan A, Glaspell G, Seehra M S 2003 *J. Appl. Phys.* **94**

6994

- [13] Stampe P A, Kennedy R J, Xin Y, Parker J S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7114
- [14] Matsumoto Y, Murakami M, Hasegawa T *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **189** 344
- [15] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D 1995 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Edited by J. Chastain and R. C. King Jr. (Eden Prairie, MN: Physical Electronics Inc.)
- [16] Song H Q, Chen Y X, Ren M J, Ji G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 369 (in Chinese) [宋红强、陈延学、任妙娟、季刚 2005 物理学报 **54** 369]
- [17] Soo Y L, Kioseoglou G, Kim S *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 655
- [18] Park M S, Kwon S K, Min B I 2002 *Phys. Rev. B* **65** 161201-1
- [19] Kuang A L, Liu X C, Lu Z L, Ren S K, Liu C Y, Zhang F M, Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934 (in Chinese) [匡安龙、刘兴路、路忠林、任尚昆、刘存业、张凤鸣、都有为 2005 物理学报 **54** 2934]

Room-temperature ferromagnetism in bulk $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ induced by the phase transformation in the hydrogenation sintering process^{*}

Kong Ling-Gang Kang Jin-Feng[†] Wang Yi Liu Li-Feng Liu Xiao-Yan Zhang Xing Han Ru-Qi

(Institute of Microelectronics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 10 June 2005 ; revised manuscript received 20 September 2005)

Abstract

Paramagnetic $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{x/3}(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ($0 < x \leq 0.1$) samples were fabricated by sintering Co_3O_4 and TiO_2 from 700 °C to 1000 °C in air. X-ray diffraction (XRD) results showed that perovskite CoTiO_3 existed in all samples. Anatase phase was also detected in samples sintered at 700 °C and when sintering the mixture at above 900 °C, rutile phase formed with anatase phase disappearing. All samples exhibited room-temperature ferromagnetism (RTFM) after being hydrogenated in 10% H_2/Ar mixed atmosphere for 1 hour at 500 °C. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that Co existed in the +2 formal oxidation state, and no Co clusters were detected. XRD showed that CoTiO_3 disappeared and a new phase $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ formed after hydrogenation. It is suggested that hydrogenation causes the phase transformation from CoTiO_3 to $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. RTFM of the sample originates from the intrinsic ferromagnetism of $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. The exchange interaction between Co^{2+} occurring with the phase transformation may be the essential reason for RTFM.

Keywords : room-temperature ferromagnetism , phase transformation , anatase , hydrogenation

PACC : 7550P , 7500 , 3365F

^{*} Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20040001026) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10234010).

[†] E-mail : kangjf@ime.pku.edu.cn