

Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的显微结构和磁性研究\*丁 芑<sup>1)</sup> 刘发民<sup>1)†</sup> 杨新安<sup>2)</sup> 李建奇<sup>2)</sup>

1) (北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 微纳测控与低维物理教育部重点实验室, 北京 100191)

2) (北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2010年5月12日收到; 2010年6月21日收到修改稿)

利用直流磁控溅射技术在玻璃衬底上沉积了 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并对其进行了 Co 离子注入, 最后在真空中 500 °C 退火 50 min, 得到系列薄膜样品. 利用剥离-分散方法制备了薄膜的透射电镜样品, 并用扫描电镜 (SEM)、X 射线能量散射谱 (EDX) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 对样品做了近似原位观察, 研究了薄膜样品中不同 Co 离子注入深度的成分分布和显微结构. 结果表明, 薄膜呈锐钛矿结构, Co 元素主要分布在薄膜表层, Co 离子的注入使 TiO<sub>2</sub> 薄膜的晶粒被部分破坏, 并形成 CoO, 而 500 °C 退火处理可以修复被破坏的晶粒, 促进薄膜更好地结晶并且使 CoO 融和到 TiO<sub>2</sub> 晶格中. 振动样品磁强计 (VSM) 测试结果表明, Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜在室温下表现铁磁性, 真空中的退火处理可以使其铁磁性增强, 铁磁性可以用结合磁极子 (bound magnetic polaron, BMP) 理论来解释.

**关键词:** Co 注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 电镜原位观察, 室温铁磁性

**PACS:** 68.55. ag, 68.37. Og, 68.37. Hk, 75.70. Ak

## 1. 引言

作为一种重要的宽带隙氧化物半导体, 二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 近年来因为其在太阳能电池<sup>[1-4]</sup>、光催化<sup>[5, 6]</sup>和气体探测器<sup>[7]</sup>等领域的广泛应用已经得到大量的研究. 最近发现 Co 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 在室温下具有铁磁性<sup>[8-10]</sup>, 说明其可以作为一种磁性增强稀磁半导体应用于室温自旋注入的半导体异质结构, 使其吸引着越来越多的注意力. 到现在为止, Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 材料已经用脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[11]</sup>、离子注入<sup>[12, 13]</sup>、磁控溅射<sup>[14]</sup>和溶胶凝胶法<sup>[9, 10]</sup>等多种方法成功制备. 但是关于 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 Co 离子浓度分布以及 Co 离子引起结构演变的研究还很少.

本文中, 利用直流磁控溅射方法在玻璃衬底上制备出 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 对其进行 Co 离子的注入并在 500 °C 温度下进行退火处理, 最终得到 Co 注入的 TiO<sub>2</sub> 系列薄膜样品.

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 研究了薄膜的物相. 利用剥离-分散方法制备了薄膜的透射电镜样品. 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能量散射谱

(EDX)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 研究了 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜中不同 Co 离子注入深度的元素分布和结构. 利用振动样品磁强计 (VSM) 研究了薄膜的磁性.

## 2. 实验方法

## 2.1. 薄膜的溅射和注入

首先, 利用直流磁控溅射方法制备出 TiO<sub>2</sub> 薄膜. 选用直径 60 mm, 厚 3 mm 的高纯 (99.9%) Ti 金属圆盘为靶材. 为了得到清洁的衬底表面, 将玻璃衬底在放入真空腔之前依次在丙酮、酒精和去离子水中进行超声清洗. 真空腔的本底真空为  $5 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射的工作气体为比例为 44.9/10 的高纯氩气 (99.9999%) 和高纯氧气 (99.999%), 溅射气压为 5 Pa, 溅射功率为 300 W, 衬底温度为 200 °C. 为保证溅射参数稳定和靶表面足够清洁, 每次溅射开始前先进行 10 min 的预溅射.

利用 MEVVA 型离子注入设备将能量为 70 keV, 剂量为  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 Co 离子注入到溅射得到的薄膜中, 再将注入后的薄膜分别在真空

\* 北京航空航天大学博士研究生创新基金 (批准号: 292122) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: fmliu@buaa.edu.cn

炉中用 500 °C 退火处理 50 min, 最终得到 Co 离子注入的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的系列样品.

## 2.2. 薄膜的测试方法和 TEM 制样

利用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪检测了薄膜样品的物相, X 射线源为 Cu K $\alpha$ 1, 辐射波长为 1.5406 Å, X 射线管的工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA. 利用带 EDX 附件的 FEI-SIRION 型扫描电子显微镜观察和测试了薄膜样品的形貌和成分. 利用 JEM-2010 型透射电子显微镜获得了薄膜样品的高分辨显微照片. 利用 Lake Shore-VSM7404 型振动样品磁强计在室温下测试了薄膜样品的磁性.

薄膜断面透射电镜样品的常规制备过程是: 薄膜对黏, 切割, 磨薄, 凹坑减薄, 离子减薄. 在这个过程中, 离子减薄可能会使样品薄区内的部分发生或

多或少的非晶化, 从而破坏薄膜样品原有的结构. 对于比较特殊的薄膜样品, 可以采用特殊的处理方法, 尽量减少机械加工和离子减薄的工序, 减少制样过程对样品原有结构的破坏, 并节省大量的时间.

在本研究中, 薄膜样品的特点是厚度较大, 柱状结晶明显, 薄膜和衬底的结合力较弱. 根据这些特点, 可采用剥离-分散的方法来制备透射电镜样品. 具体操作步骤是: 首先, 用手术刀在薄膜表面轻刮, 将薄膜从衬底上剥离, 用盛有丙酮的称量瓶收集脱落的薄膜碎片; 然后, 将浸泡有薄膜碎片的称量瓶放到超声清洗机中超声若干分钟; 最后, 用微栅捞取被超声分散的薄膜样品碎片. 这种方法的特点是工序少, 并能将制样过程对样品结构的破坏降到最低. 图 1(a) 给出了制样过程的图解, 图 1(b) 给出了剥离后的薄膜的形貌. 图中的照片均用 SEM 拍摄.

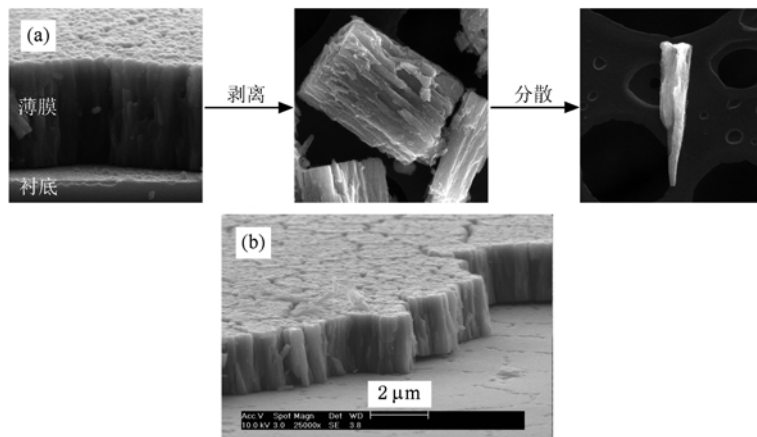


图 1 (a) 透射电镜样品的制备过程图解; (b) 薄膜部分剥离后的形貌

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Co 离子对 TiO<sub>2</sub> 结构的影响

图 2(a) 给出了纯的 TiO<sub>2</sub> 和 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图. 从图中可以看出, 纯的 TiO<sub>2</sub> 薄膜为结晶良好的锐钛矿相, 未退火的 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜中有杂相, 通过与 PDF 卡片 #78-0431 对照, 杂相为立方相的 CoO, 图中“\*”和“+”峰分别对应其(111)和(200)晶面. Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜经退火处理后, 其中的 CoO 杂相消失, 又变回结晶良好的锐钛矿相, 说明退火处理使 Co 元素掺杂到 TiO<sub>2</sub> 晶格中. 注入到薄膜中的 Co 的平均含量由

EDX 测出, 如图 2(b) 所示, 其中 Co 元素的平均含量为:

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Co}} + N_{\text{Ti}}} \times 100\% = \frac{0.92}{0.92 + 35.72} \times 100\% = 2.51\%$$

为了研究 Co 离子在不同注入深度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构的影响, 利用 TEM 对薄膜不同的部位的结构进行了研究. 图 3, 4 和 5 分别给出了离子注入前的 TiO<sub>2</sub> 薄膜和退火处理前后的 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 TEM 显微照片, 包括剥离-分散后得到的薄膜样品的柱状晶的低倍像, 柱状晶顶部、中部和底部的选取电子衍射图以及高分辨像. 从这三组图中可以清楚地看出 Co 离子注入前后和退火处理前后薄膜的不同离子注入深度的结构变化.

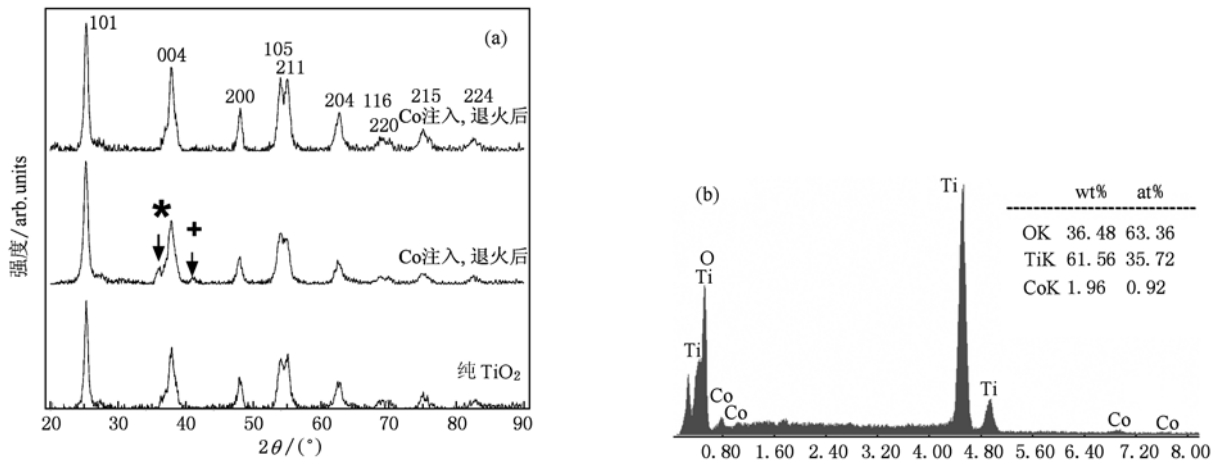


图2 (a) 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图; (b) Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 EDX 谱

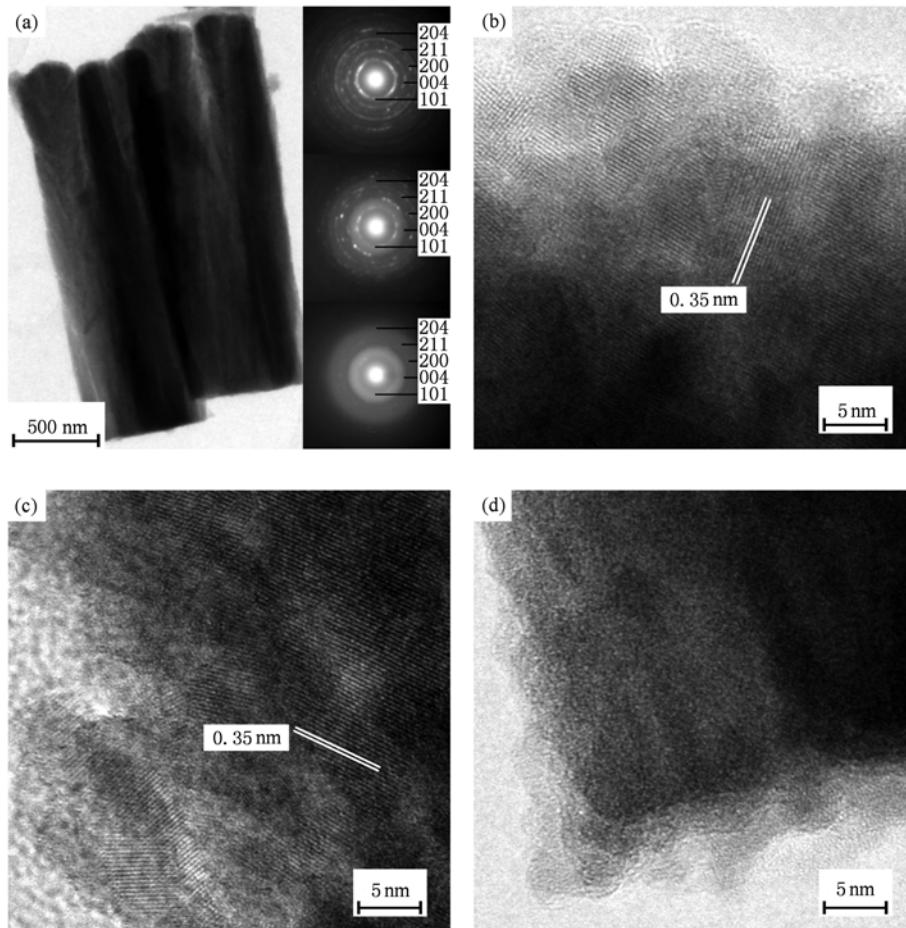


图3 离子注入前的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 TEM 显微照片 (a) 低倍像, 插图从上到下依次为柱状晶顶部、中部和底部的选取电子衍射图; (b) 柱状晶顶部的高分辨像; (c) 柱状晶中部的高分辨像; (d) 柱状晶底部的高分辨像

从图3中可以看出, Co 离子注入前的 TiO<sub>2</sub> 柱状晶体直径比较大, 沿柱状晶生长方向的形貌变化

不大. 图3(a)中的右侧上部的衍射图和图3(b)显示, 柱状晶的顶部, 也就是对应薄膜表面的部分, 衍

射环明显、连续,可观察到清晰的条纹像,说明此部分结晶程度最好. 通过对衍射环和条纹间距的标定可知柱状晶为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ ,其中 0.35 nm 对应锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的(101)晶面. 虽然图 3(c)中的条纹也很清晰明显,但是图 3(a)中的右侧中部的衍射图中的衍射环并不连续,说明柱状晶的中部,即对应薄膜的中间部分,虽然已经结晶,但是结晶程度不如顶部. 图 3(a)中的右侧下部的衍射图中的非晶环显示,柱状晶的底部,也就是对应薄膜接近衬底的部分为非晶结构.

未经 Co 离子注入的  $\text{TiO}_2$  薄膜不同部位的结晶程度的不同,是在薄膜生长过程中形成的. 首先,衬

底加热到 200 °C 并不能给溅射到基底上的 Ti 原子和 O 原子提供足够的额外横向移动能量来使其结晶,所以薄膜接近衬底的部分是非晶的. 其次,由于溅射功率很大,达到 300 W,随着溅射的进行,大量的 Ti 原子和 O 原子到达已沉积有一层薄膜的衬底时带来的能量既不能通过衬底传出去,也不能及时辐射出去,造成衬底的温度越来越高,从而使得新来的 Ti 原子和 O 原子形成结晶,并且结晶程度越来越好. 第三,由于沉积速率很快,使得正在沉积的薄膜的表面和衬底有一定的温度梯度,所以底部在薄膜沉积完成时没能来得及达到所需的温度来形成结晶.

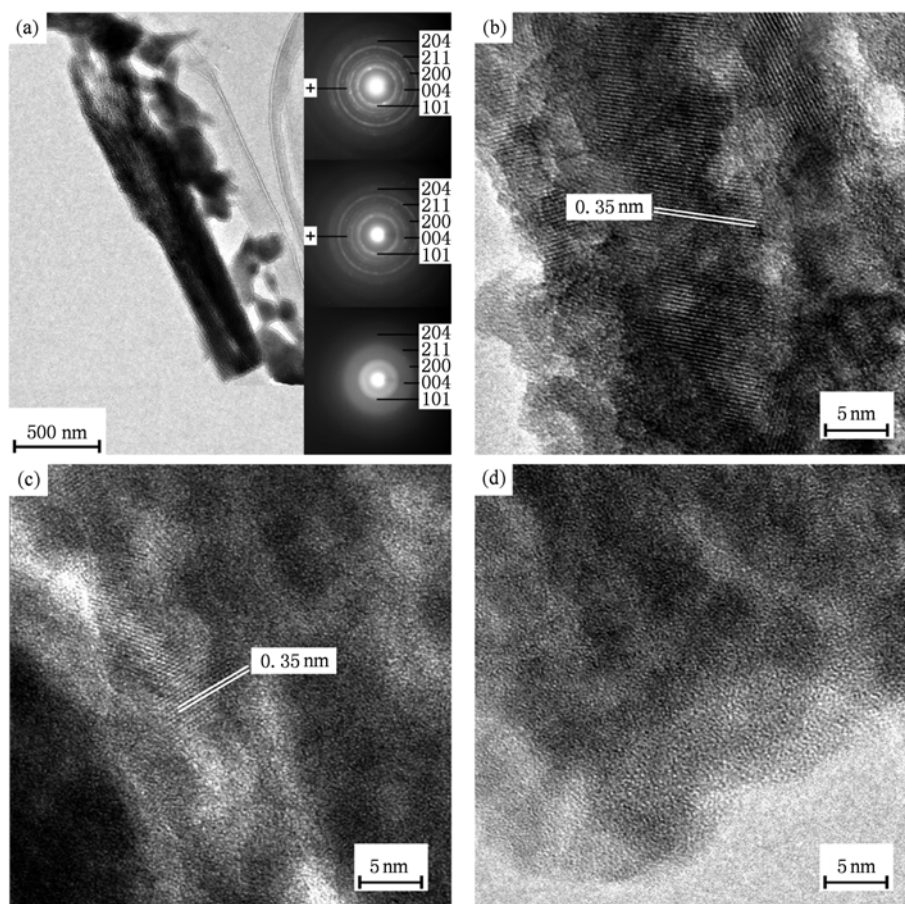


图4 退火处理前的 Co 离子注入  $\text{TiO}_2$  薄膜的 TEM 显微照片 (a)低倍像,插图从上到下依次为柱状晶顶部、中部和底部的选取电子衍射图;(b)柱状晶顶部的高分辨像;(c)柱状晶中部的高分辨像;(d)柱状晶底部的高分辨像

从图 4 可以看出,柱状晶不同部位的结晶情况和  $\text{TiO}_2$  薄膜的相似,说明退火处理前的 Co 离子注入  $\text{TiO}_2$  薄膜的表面结晶最好,中部次之,衬底附近最差. 从电子衍射图可以看出,除了锐钛矿相的  $\text{TiO}_2$  的衍射环以外,有新的衍射环出现. 通过和

PDF 卡片#78-0431 对比,“+”标出的环对应的是立方 CoO 的(200)晶面. 说明含有大量 Co 离子的薄膜表层中存在未进入  $\text{TiO}_2$  晶格的 CoO. 这和图 2 (a)的 XRD 结果也是对应的. 从图 4(b)和(c)可以看出,图像的衬度很不均匀,说明薄膜表面和中部

的晶粒形状不如  $\text{TiO}_2$  薄膜的规则,这应该是 Co 离子的轰击对原有的  $\text{TiO}_2$  晶粒造成的破坏. 从图 4 (c) 还可以看出,非晶的部分比  $\text{TiO}_2$  相应部位的要

多,说明 Co 离子的注入对薄膜中部的结晶程度影响较大,并且薄膜中部的 Co 离子应有一部分是以非晶态存在的.

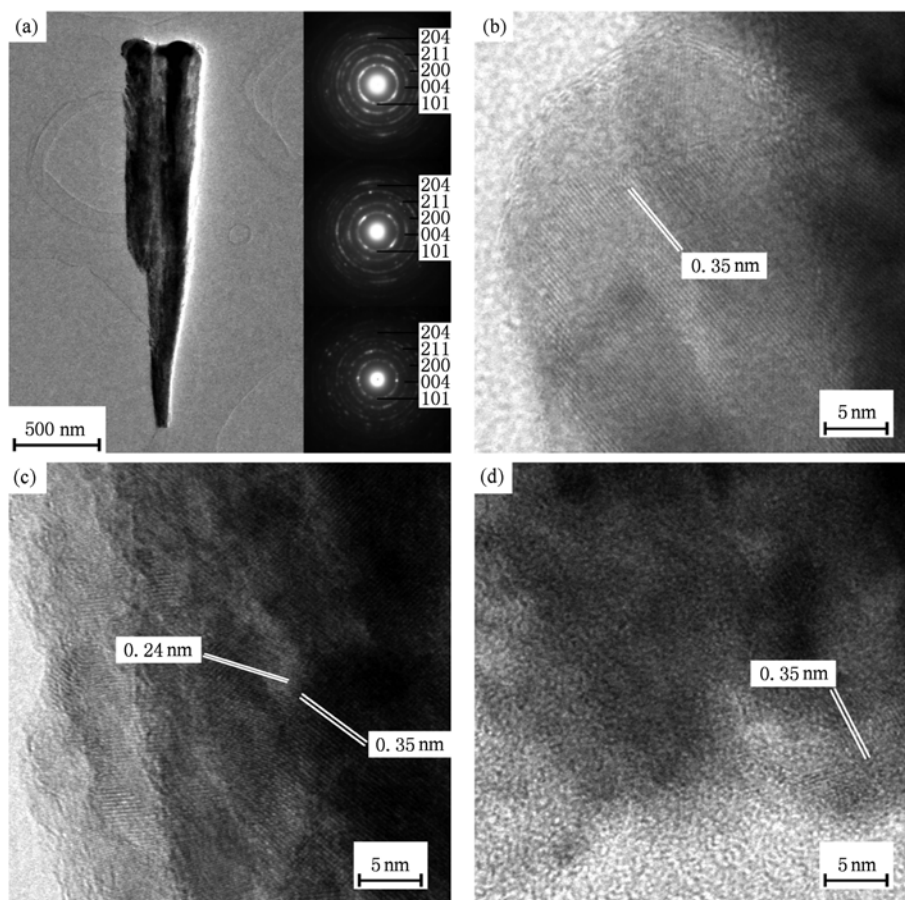


图5 退火处理后的 Co 离子注入  $\text{TiO}_2$  薄膜的 TEM 显微照片 (a) 低倍像,插图从上到下依次为柱状晶顶部、中部和底部的选取电子衍射图;(b) 柱状晶顶部的高分辨像;(c) 柱状晶中部的高分辨像;(d) 柱状晶底部的高分辨像

从图 5 可以看出,柱状晶的各个部位都已经结晶,顶端结晶程度比底部稍好,这在图 5 (b) — (d) 中的高分辨像也能看的很清楚. 图中标出的 0.35 nm 和 0.24 nm 分别对应锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的 (101) 和 (004) 晶面. 图 5 (a) 中的三个衍射图中的衍射环都清晰连续,经标定只有锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  这一种相,说明图 4 中显示的杂相 CoO 在 500 °C 退火处理后消失,这说明退火处理后 Co 离子进入  $\text{TiO}_2$  晶格中. 高分辨像显示晶粒衬度匀称,说明晶粒形状规则,结晶良好. 退火处理使原本被 Co 离子注入破坏的晶格得到修复. 由于薄膜的各个部位的结晶程度都很好,说明大部分的 Co 元素都已结晶状态存在,只有衬底附近的小部分是非晶态的.

对薄膜不同部位的 TEM 研究表明,Co 离子的

注入使  $\text{TiO}_2$  薄膜的晶粒被部分破坏,并形成杂相 CoO,而 500 °C 退火处理可以修复被破坏的晶粒,并且使 CoO 融和到  $\text{TiO}_2$  中. 退火处理前的 Co 离子注入  $\text{TiO}_2$  薄膜中的 Co 元素主要以 CoO 和非晶态存在,而退火处理后主要存在于结晶良好的  $\text{TiO}_2$  晶格中.

### 3.2. Co 离子注入 $\text{TiO}_2$ 薄膜的成分分布

图 6 给出了 500 °C 退火处理的 Co 注入  $\text{TiO}_2$  薄膜的柱状晶和碎片的 EDX 元素面扫描图. 将图 5 (a) 中的柱状晶粒放到扫描电镜里进行观察,得到图 6 (a),用 EDX 进行元素面扫描,得到图 6 (b) — (d),即图 5 (a) 柱状晶的元素分布. 从图中可以看出,Ti 元素和 O 元素分布均匀,而 Co 元素主要存在

于柱状晶的顶端. 在图 6(d) 中显示的不是很明显, 所以我们又对相向并排摆放的两簇柱状晶体进行了相同的元素面扫描, 结果如图 6(e) — (h) 所示.

在图 6(h) 中, 可以清晰地看到两簇柱状晶体中 Co 元素聚集的区域. 结果确认了 Co 元素主要分布在薄膜表层.

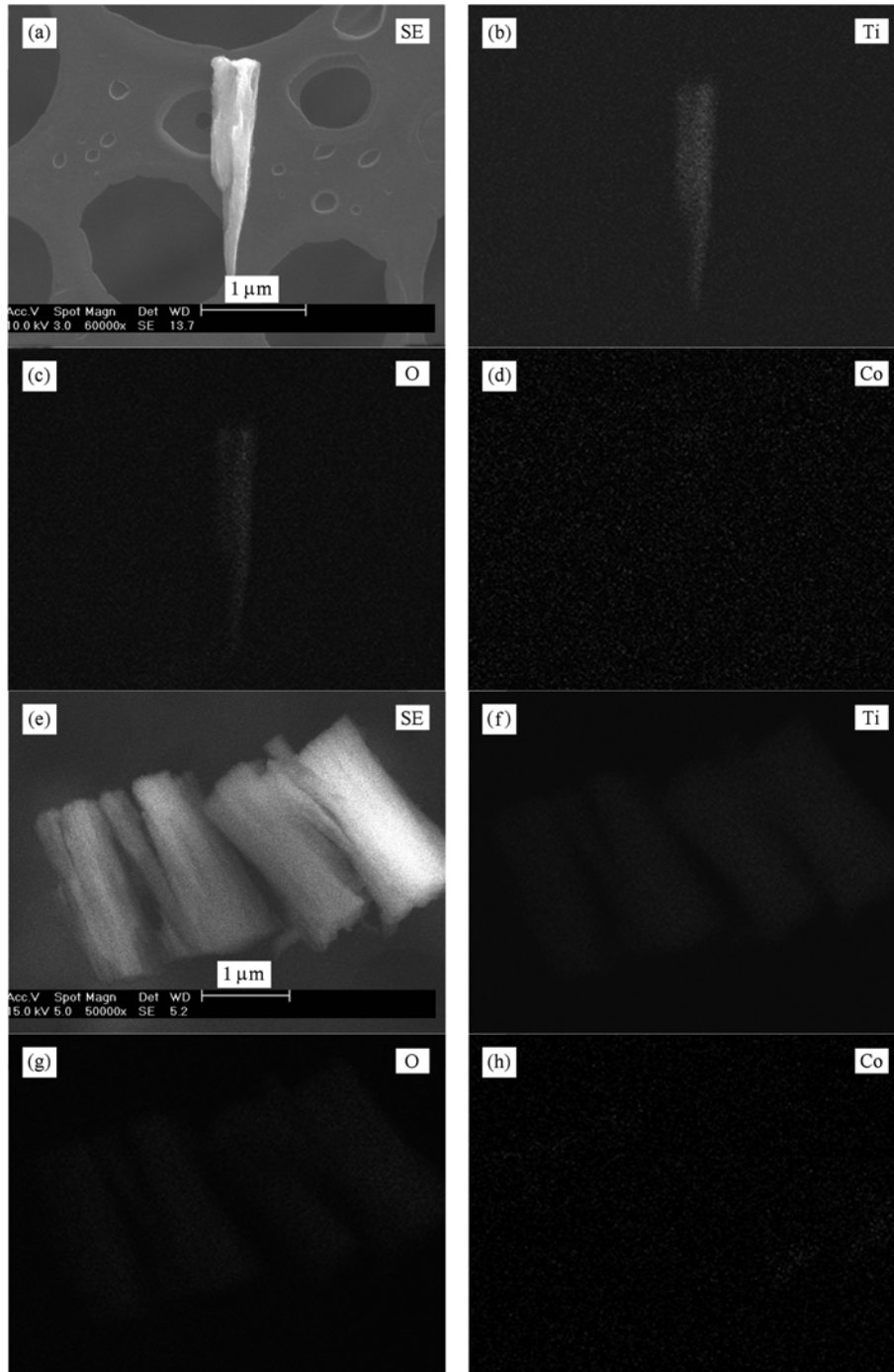


图 6 500 °C 退火处理的 Co 注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的柱状晶(a) — (d) 和碎片(e) — (h) 的 EDX 元素面扫描图  
(a) 柱状晶的二次电子像; (b) Ti; (c) O; (d) Co; (e) 薄膜碎片的二次电子像; (f) Ti; (g) O; (h) Co

对透射电镜样品先做透射电镜观察, 再用同一个样品做扫描电镜和元素分析的操作, 为在条件达

不到的情况下做形式上的原位观察提供了一种可行的方法.

### 3.3. Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的磁性

图 7 给出了退火处理前后的 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜在室温 (300 K) 测试得到的磁滞回线. 从图中可以看出, 薄膜在室温下呈现铁磁性. 在真空中进行 500 °C 退火处理后, 饱和磁化强度有较大的增强. XRD 和 TEM 结果均显示退火前的中含有杂相 CoO, 但是 CoO 是反铁磁性的, 尼尔温度为低于室温的 285 K<sup>[15,16]</sup>, 因此薄膜在室温下表现出的铁磁性

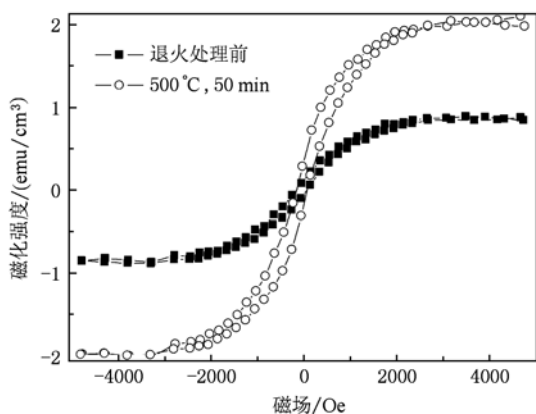


图 7 退火处理前后的 Co 离子注入 TiO<sub>2</sub> 薄膜的磁滞回线, 测试温度为 300 K (1 Oe = 79.5775 A/m)

应与 CoO 无关, 而是来源于 TiO<sub>2</sub> 晶格中 Co 离子的掺杂<sup>[8]</sup>. 退火处理后, 薄膜铁磁性的增强是由以下两方面的原因造成的. 一方面, 从前面的结构分析可知, 退火处理使薄膜充分结晶, 并且使 Co 离子全部掺入到 TiO<sub>2</sub> 晶格中; 另一方面, 根据结合磁极子 (bound magnetic polaron, BMP) 模型<sup>[17, 18]</sup>, 薄膜中的 O 空位在 Co 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的铁磁性来源问题中起到关键作用, 真空条件下退火处理会使 TiO<sub>2</sub> 中产生更多的氧空位<sup>[19]</sup>, 从而使薄膜的铁磁性得到增强.

## 4. 结 论

对用直流反应磁控溅射法在玻璃衬底上沉积的 TiO<sub>2</sub> 薄膜进行 Co 离子注入, 并对薄膜在真空中进行了 500 °C 的退火处理. 研究表明, Co 离子主要分布在薄膜的表层, Co 离子的注入使 TiO<sub>2</sub> 薄膜的晶粒被部分破坏, 并形成杂相 CoO, 而 500 °C 退火处理可以修复被破坏的晶粒, 并且使 CoO 融和到 TiO<sub>2</sub> 中. 退火前后的薄膜在室温下均呈现铁磁性, 可由 BMP 理论进行解释, 并且退火后的薄膜的铁磁性得到增强.

- [1] Shen L, Zhu G H, Guo W B, Chen T, Zhang X D, Liu C X, Chen W Y, Ruan S P, Zhong Z C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 073307
- [2] Yu H Z, Peng J B, Liu J C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 669 (in Chinese) [於黄忠、彭俊彪、刘金成 2009 物理学报 **58** 669]
- [3] Liang L Y, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1956 (in Chinese) [梁林云、戴松元、方霞琴、胡林华 2008 物理学报 **57** 1956]
- [4] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张苑、赵颖、蔡宁、熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [6] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、朱忠其、张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [7] Zeng W, Liu T M 2010 *Physica B* **405** 1345
- [8] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Science* **291** 854
- [9] Karthik K, Pandian S K, Kumar K S, Jaya N V 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 4757
- [10] Xu J P, Shi S B, Li L, Zhang X S, Wang Y X, Chen X M, Wang J F, Lv L Y, Zhang F M, Zhong W 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 053910
- [11] Lee Y J, de Jong M P, Jansen R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 082506
- [12] Lee J K, Jung H S, Valdez J A, Hundley M F, Thompson J D, Sickafus K E, Nastasi M, Hamby D W, Lucca D A 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **250** 279
- [13] Liu F M, Ding P, Yang X A, Li J Q 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267** 3104
- [14] Mi W B, Jiang E Y, Bai H L 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 2472
- [15] Sakurai J, Buyers W J L, Cowley R A, Dolling G 1968 *Phys. Rev.* **167** 510
- [16] Das S, Patra M, Majumdar S, Giri S 2009 *J. Alloys Compd.* **488** 27
- [17] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nature Mater.* **4** 173
- [18] Pereira L C J, Nunes M R, Monteiro O C, Silvestre A J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 222502
- [19] Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell C C 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1057

## Microstructure and magnetic properties of the cobalt ions implanted TiO<sub>2</sub> films\*

Ding Peng<sup>1)</sup> Liu Fa-Min<sup>1)†</sup> Yang Xin-An<sup>2)</sup> Li Jian-Qi<sup>2)</sup>

1) (*School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Key Laboratory of Micro-nano Measurement-Manipulation and Physics (Ministry of Education), Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 12 May 2010; revised manuscript received 21 June 2010)

### Abstract

TiO<sub>2</sub> thin films were prepared by direct current magnetron sputtering on glass substrates, then were implanted by cobalt ions, and finally annealed at 500 °C for 50 min. Specimens for transmission electron microscopy were prepared by peeling-scattering technology, and were observed in situ by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The films were identified as anatase structure. The Co ions exist mainly in a thin layer beneath the surface of the films. The implanted Co ions damage the TiO<sub>2</sub> crystals and some of them exist as CoO. The annealing treatment could repair the TiO<sub>2</sub> grains and make the Co ions diffuse into the TiO<sub>2</sub> lattice. The vibrating sample magnetometer (VSM) measurements show that the Co ion implanted TiO<sub>2</sub> films are ferromagnetic at room temperature and the annealing treatment in vacuum could enhance the ferromagnetism, which could be explained within the scope of the BMP theory.

**Keywords:** cobalt ions implanted TiO<sub>2</sub> films, in-situ observation by HRTEM and SEM, room temperature ferromagnetism

**PACS:** 68.55. ag, 68.37. Og, 68.37. Hk, 75.70. Ak

---

\* Project supported by the Doctoral Innovation Foundation of BUAA (Grant No. 292122).

† Corresponding author. E-mail: fmliu@buaa.edu.cn