

Ti_{1-x}Cr_xO_{2±δ} 体系的相关系、 晶体结构和磁性能研究*

李 健¹⁾ 宋功保^{1)†} 王美丽¹⁾ 张宝述¹⁾

1) 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

2) Department of Ceramics and Glass Engineering, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal)

(2006 年 1 月 9 日收到, 2007 年 1 月 24 日收到修改稿)

采用溶胶凝胶法制备了 Ti_{1-x}Cr_xO_{2±δ} 体系系列样品. 利用扫描电子显微镜 (SEM), X 射线光电子能谱 (XPS), 粉末 X 射线衍射分析 (XRD) 方法研究了 Ti_{1-x}Cr_xO_{2±δ} 系列样品的颗粒尺寸、形貌、组化分化学态、相关系和固溶区范围; 并利用超导量子干涉磁强计对样品的磁性能进行了研究. 采用 Rietveld 结构精修的方法研究了 Cr 的不同掺杂量对 TiO₂ 晶体结构的影响. 研究表明, 1000℃ 烧结的样品的固溶区范围是 $x = 0 - 0.03$, 为金红石单相. 随着 Cr 掺杂量的增加, 金红石相晶胞参数规律性地减小. 当 $x > 0.03$, 为金红石相和 CrO₂ 相两相共存. 综合 XRD 和磁性测量结果, 500℃ 烧结的样品的固溶区范围是 $x = 0 - 0.02$, 为锐钛矿单相. 随着 Cr 掺杂量的增加, 锐钛矿相晶胞参数规律性地减小. 当 $x \geq 0.04$, 为锐钛矿相和绿铬矿相 (Cr₂O₃) 两相共存. XPS 实验结果表明, 500℃ 和 1000℃ 退火的样品中 Cr 都是以 Cr⁺³ 和 Cr⁺⁶ 两种化学态存在. 1000℃ 烧结的样品中可能有更多的 Cr³⁺ 转化为 Cr⁶⁺. 根据 *M-H* 和 *M-T* 曲线的测试结果发现, 本文 500℃ 烧结的 Ti_{1-x}Cr_xO_{2±δ} 体系样品当 $x = 0 - 0.02$ 时, 为室温铁磁性. 当 $x \geq 0.04$ 时, 由铁磁相和顺磁相所组成. 在低温下有较强的铁磁性. 室温下主要是顺磁相, 铁磁相只占据很小的体积分数.

关键词: Ti_{1-x}Cr_xO_{2±δ} 体系, 相关系, 固溶区, 磁性能

PACC: 6146, 7865, 2110K

1. 引 言

纳米 TiO₂ 有三种晶相: 板钛矿、锐钛矿和金红石相^[1-6]. 纳米 TiO₂ 是一种重要的宽禁带纳米半导体材料, 在紫外光区吸收强烈, 而对可见光的吸收却很低^[7]. 所以, 如何提高纳米 TiO₂ 对可见光的利用率, 从而达到实用化, 已成为学术界研究的热点问题之一. 通过适当的过渡金属离子掺杂^[8-12], 能够改变 TiO₂ 的禁带宽度, 达到改善 TiO₂ 特性的目的. 根据报道^[12-14], 适量的 Cr 掺杂纳米 TiO₂ 能够提高光催化活性^[12], 提高光分解水的能力以及提高传感器的稳定性和灵敏性. 而关于其磁性研究的报道却很少^[15-17], Droubay 等^[16] 采用氧气等离子体辅助分子束外延生长 (OPA-MBE) 技术在 LaAlO₃(001) 基底上生长出了掺杂 Cr 的锐钛矿相 TiO₂ 薄膜, 且室温下

薄膜为铁磁性, 但对掺杂量与磁性质的关系以及晶体结构等方面研究的报道较少. 本文利用 X 射线粉末衍射分析和 Rietveld 结构精修的方法研究了不同温度处理的 Ti_{1-x}Cr_xO_{2±δ} 体系相关系、固溶区范围和晶体结构. 结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 的分析结果研究了 Cr 的化学态, 并利用超导量子干涉磁强计 (SQUID) 对样品的磁学性能进行了测量.

2. 实 验

2.1. 实验原料及样品制备

实验原料有: TiCl₄, NH₄OH, HCl, 无水乙醇, Cr(NO₃)₃·9H₂O, 以上药品均为分析纯.

采用溶胶凝胶 (Sol-Gel) 法制备了 Ti_{1-x}Cr_xO_{2±δ} 体系系列样品. 将一定量的 Cr(NO₃)₃·9H₂O 溶液与

* 四川省教育厅重点专项项目 (批准号 2005D006) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ghsong931@yahoo.com.cn

TiCl_4 溶液分别滴入蒸馏水中,反应过程中保持搅拌,同时按比例滴加 NH_4OH 溶液,以调节 pH 值到中性附近;反应约 4—5 h 后,得溶胶状掺杂体系,然后过滤、洗涤,于 60°C 下干燥 24 h,所得粉末分别在 500°C 、 1000°C 下焙烧 24 h,最后用玛瑙研钵研磨,得到 Cr 掺杂量分别为 0%、2%、4%、5%、6%、7%、8% 和 11% 的、 500°C 处理的 CRT0-500, CRT2-500, CRT4-500, CRT5-500, CRT6-500, CRT7-500, CRT8-500 和 CRT11-500 系列样品,以及 Cr 掺杂量为 0%、0.5%、1%、2%、3%、4% 和 5% 的、 1000°C 处理的 CRT0-1000, CRT0.5-1000, CRT1-1000, CRT2-1000, CRT3-1000, CRT4-1000 和 CRT5-1000 系列样品。

2.2. 材料表征

物相鉴定使用日本理学 D/MAX-RPC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$),管流 120 mA,管压为 45 kV.用于物相鉴定的数据采用连续扫描方式,扫描速度为 $2\theta = 4^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ\text{—}90^\circ$;用于结构精修和晶胞参数测定的数据采用步进扫描的方式,步宽 $2\theta =$

0.02° ,时间参数为 1 s/步,扫描范围为 $10^\circ\text{—}90^\circ$.颗粒形貌和粒度分析在英国 S440 型扫描电子显微镜(SEM)上测定.XPS 测试采用 VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪分析,激发源为 $\text{AlK}\alpha$ X 射线,功率 300 W,分析时的基础真空为 $3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$,电子结合能用污染碳的 $\text{C}1s$ 峰(284.8 eV)校正.样品的磁滞回线($M-H$)和磁化强度随温度的变化曲线($M-T$)测试使用的是美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS 测试系统; $M-T$ 曲线测试过程是在零磁场中将样品冷却(ZFC)至 3 K,然后在升温过程中测量; $M-H$ 曲线测试是在 300 K 下进行的。

3. 实验结果及讨论

3.1. 颗粒大小及其形貌特征

图 1(a)(b)(c)分别为 CRT2-500, CRT0-500, CRT5-1000 样品的 SEM 图。

由图 1(a)(b)可知:样品的粒度分布窄,但由于纳米颗粒表面能较高,颗粒间有一定程度的团聚。

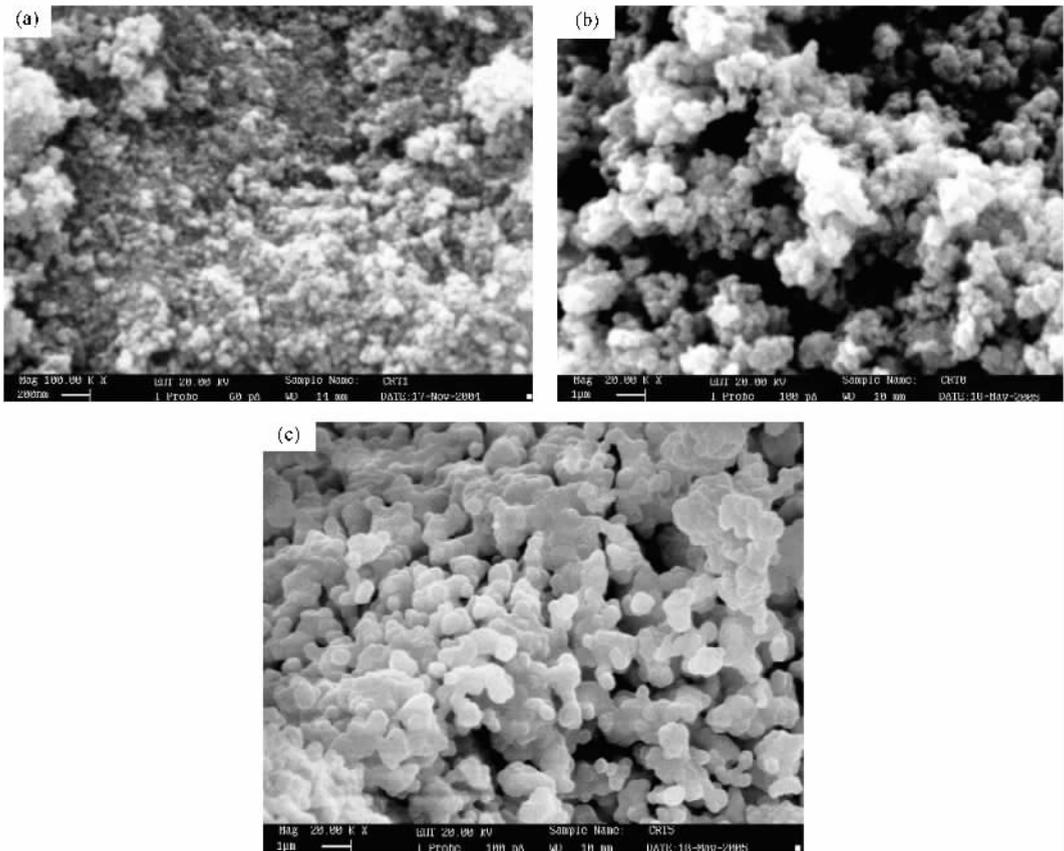


图 1 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 的 SEM 图像 (a) $x=0.02$ 热处理温度 500°C (b) $x=0$ 热处理温度 500°C ; (c) $x=0.05$ 热处理温度 1000°C

较图 1(b), 图 1(a) 中的颗粒团聚较弱, 纳米颗粒的边界较清楚, 颗粒形态为球形, 颗粒大小较均匀, 颗粒的粒度在 40—65 nm 之间, 平均粒径为 55 nm. 图 1(c) 中, 颗粒形貌一致, 接近球形; 与图 1(a)(b) 相比, 图 1(c) 中粒子的球形有一定程度的畸变, 且出现了多个粒子融合生长的现象, 哑铃形等不规则球形, 粒度也明显长大, 平均粒径为 500 nm.

3.2. $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系的相关关系和固溶区范围

利用日本理学 D/MAX-RPC 型 XRD 对 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系系列样品进行了分析, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 表明, 对于在 500°C 热处理的样品, 当掺杂量在 $0 \leq x \leq 0.07$ 时, 只有锐钛矿单相; 但当 $x \geq 0.08$ 时, 除锐钛矿相外, 还出现了绿铬矿相 (Cr_2O_3) 的特征衍射峰 ($d = 2.6653 \text{ \AA}$, 2.4797 \AA , 2.1752 \AA), 并与标准 ICDD 卡片 (No. 38-1479, 空间群 $R\bar{3}c$) 一致; 而且, 随掺杂量的增加 ($x \geq 0.08$), 其绿铬矿相 (Cr_2O_3) 衍射峰强度逐渐增强, 而 TiO_2 锐钛矿相的衍射峰强度则逐渐下降. 这种变化过程说明, 在低于掺杂量的临界值时, Cr^{3+} 以代替 Ti^{4+} 的方式进入了 TiO_2 的晶格中;

当掺杂量超过临界值 ($x \geq 0.08$) 时, 有 Cr_2O_3 绿铬矿相出现, 说明掺杂量已超出了其在锐钛矿相 TiO_2 中的固溶区范围, 导致了多余的 Cr^{3+} 在 500°C 下以绿铬矿杂相 (Cr_2O_3) 的形式存在, 也就是说, XRD 分析结果显示: 经 500°C 热处理后, $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系固溶区的范围是 $x = 0-0.07$.

由图 2(b) 可知, 1000°C 下热处理的样品, 当掺杂量在 $0 \leq x \leq 0.03$ 时, 只有金红石单相; 但当 $x \geq 0.04$ 时, 除金红石相外, 还出现了 Cr_2O_3 相的特征衍射峰 ($d = 4.1900 \text{ \AA}$, 3.4350 \AA), 并与标准 ICDD 卡片 (No. 32-285, 空间群 $Ama2$) 一致; 而且, 随掺杂量的增加 ($x \geq 0.04$), Cr_2O_3 相的衍射峰强度逐渐增强, 而 TiO_2 金红石相的衍射峰强度则逐渐下降. 这种变化过程说明, 在低于掺杂量的临界值 ($x = 0.03$) 时, Cr^{3+} 以代替 Ti^{4+} 的方式进入了 TiO_2 的晶格中, 当掺杂量超过临界值 ($x \geq 0.04$) 时, 与 500°C 下不同, 过量的 Cr^{3+} 离子在 1000°C 下转化为 Cr^{6+} , 并以 Cr_2O_3 相出现, 也就是说, XRD 分析结果显示: 经 1000°C 热处理后, $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系固溶区的范围是 $x = 0-0.03$.

3.3. $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 晶体结构分析

利用 DBWS-9411 程序分别对 500°C 和 1000°C 的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系系列样品的晶体结构进行了结构精修^[18], 结构精修初始模型参考文献 [19, 20]. 结构精修获得的晶胞参数结果列于表 1 和图 3.

表 1 和图 3 的结果显示: 晶胞参数 a , c 和 V 与掺杂量呈现出规律性的变化. 500°C 热处理下的样品, 当 Cr 的掺杂量为 $0 \leq x \leq 0.07$ 时, 晶胞参数 a , c 和 V 随 Cr 掺杂量的增加而规律性地减小, 而当 Cr 的掺杂量 $x > 0.07$ 时, a , c 和 V 保持恒定不变; 1000°C 热处理下的样品, 当 Cr 的掺杂量为 $0 \leq x \leq 0.03$ 时, 晶胞参数 a , c 和 V 随 Cr 掺杂量的增加而规律性地减小; 而当 Cr 的掺杂量 $x > 0.03$ 时, a , c 和 V 保持恒定不变, 这个结果证实了我们在 3.2 节有关 $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系固溶区的范围的分析结果; 同时, 根据下面 3.4 节 XPS 的分析结果, 500°C 和 1000°C 下固溶区范围内的样品中 Cr 主要以 Cr^{3+} 的化学态存在, 但都有部分 Cr^{3+} 为平衡电价而以 Cr^{6+} 的形式存在, 这也从另一方面证实了晶胞参数的变化规律是较小半径的 Cr^{3+} (0.63 Å) 和 Cr^{6+} (0.52 Å) 离子代替较大半径的 Ti^{4+} (0.68 Å) 有效掺杂的必然结果.

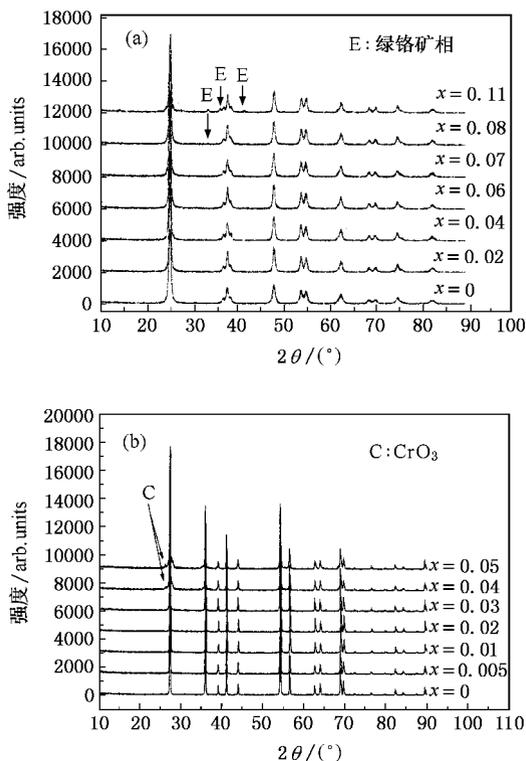


图 2 不同掺杂量 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系的 XRD 图 (a) 500°C 样品; (b) 1000°C 样品

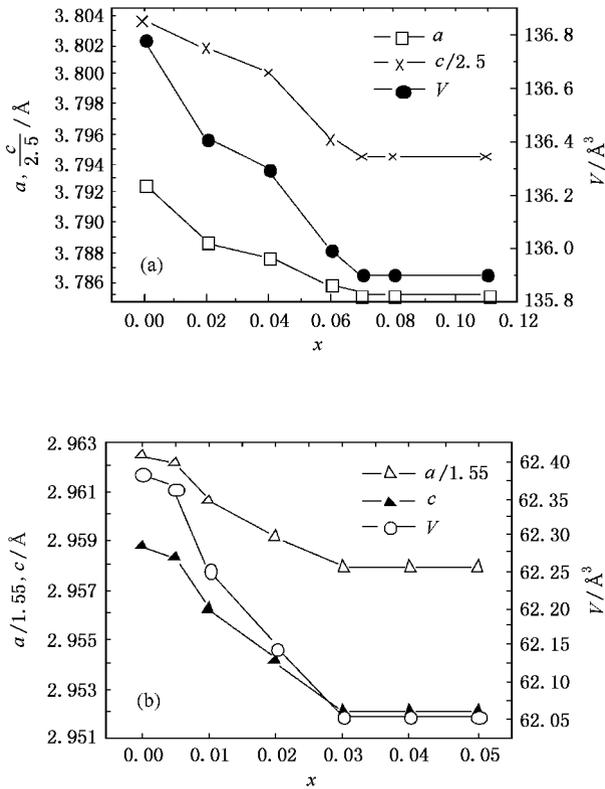


图3 $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系样品的晶胞参数 a , c 和 V 与 Cr 掺杂量 x 关系图 (a) 500°C 样品 (b) 1000°C 样品

表1 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系系列样品的相关性和晶胞参数

温度/°C	x	a	c	v	相
500	0	3.792(0)	9.509(3)	136.78(7)	锐钛矿相
	0.02	3.788(1)	9.504(4)	136.41(8)	锐钛矿相
	0.04	3.787(1)	9.500(4)	136.30(7)	锐钛矿相
	0.06	3.785(2)	9.488(5)	136.00(1)	锐钛矿相
	0.07	3.785(2)	9.486(5)	135.91(1)	锐钛矿相
	0.08	3.785(0)	9.486(2)	135.91(7)	锐钛矿相
	$a = 4.9587 \text{ \AA}$, $c = 13.5942 \text{ \AA}$, $V = 916.39 \text{ \AA}^3$				
1000	0	4.591(1)	2.958(0)	62.38(1)	金红石相
	0.005	4.591(1)	2.958(0)	62.36(2)	金红石相
	0.01	4.588(1)	2.956(1)	62.25(2)	金红石相
	0.02	4.586(1)	2.954(0)	62.14(1)	金红石相
	0.03	4.584(1)	2.952(0)	62.05(2)	金红石相
$a = 5.7494 \text{ \AA}$, $b = 8.5560 \text{ \AA}$, $c = 4.7961 \text{ \AA}$, $V = 235.929 \text{ \AA}^3$					CrO_3

结构精修获得的原子参数、温度因子 B 列于表 2. 图 4 为不同热处理温度下 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品的结构精修 X 射线衍射分析的观察值、理论值及其差值图. 如表 2 所示, Rietveld 修正结果 $R\text{-wp} = 18\% \sim 23\%$ 与 Lopez 等在相似体系中的精修结果非常相

似^[21] 高于 10%, 可能是因为纳米颗粒的粒度细小和结晶程度较低的原因.

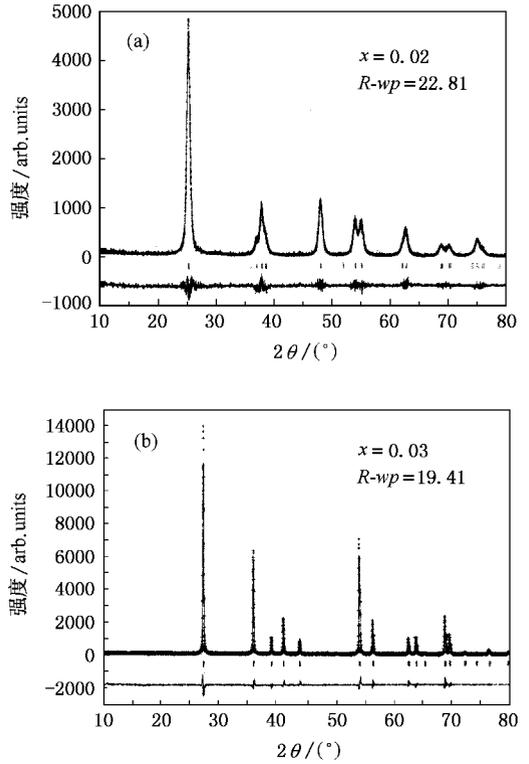


图4 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 的 Rietveld 精修图 实线为观测值 (+) 为计算值 (—) 为 Bragg 衍射位置, 底部曲线为差值 (a) 500°C 烧结样品 (b) 1000°C 烧结样品

根据表 2 的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系的 Rietveld 结构精修结果, 我们分别计算了 500°C 和 1000°C 热处理下样品的阳离子 Ti^{4+} 与氧离子之间的键长, 并列于表 3 利用 Brown 价键理论计算了 500°C 和 1000°C 热处理下样品中 Ti 的化合价分别为 4.172—4.212, 4.070—4.092^[22], 其值接近于正常值, 这与 XPS 测得 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系中 Ti 元素的化合价为 +4 的结果相接近, 表明 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系结构精修结果是可信的.

3.4. $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 的 XPS 分析

Cr 是一种过渡金属元素, 电子排布为 $3d^5 4s^1$, 由于其外层 s 电子和次外层 d 电子能级接近, 除最外层 s 电子参与成键外, d 电子也能全部或部分参与成键, 形成多种化合价, 因而, 有必要对 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系中 Cr 元素的化合态进行研究, 从而准确地对 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品开展磁学性质的研究. 图 5 为 500°C 和 1000°C 烧结样品的 XPS 图谱.

表 2 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系的 Rietveld 结构精修结果

温度/°C	空间群	原子	等效点及坐标	x				
				0	0.02	0.04	0.06	0.07
500	$I4_1/amdz$	Ti_{1-x}/Cr_x	$4a$	$B = 0.39$				
			$0\ 3/4\ 1/8$	$Z = 0.0821(1)$	$Z = 0.0828(1)$	$Z = 0.0820(2)$	$Z = 0.0821(2)$	$Z = 0.0823(3)$
		O	$8e$	$B = 0.62$				
			$0\ 1/4\ z$	R-wp	18.36	22.81	23.07	22.49
1000	$P4_2/mmm$	Ti_{1-x}/Cr_x	$2a$	$B = 0.39$				
			$0\ 0\ 0$	$x = 0.3050(0)$	$x = 0.3043(6)$	$x = 0.3049(6)$	$x = 0.3035(8)$	$x = 0.3016(9)$
		O	$4f$	$B = 0.62$				
			$x\ x\ 0$	R-wp	19.30	19.73	18.29	19.79

注: Ti/Cr 、O 的温度因子 $B(\text{Å}^2)$ 是人为给定, 分别为 0.39、0.62

表 3 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系样品键长和化合价

温度/°C	空间群	原子	等效点及坐标	x										
				0.00		0.02		0.04		0.06		0.07		
				d	v	d	v	d	v	d	v	d	v	
500	$I4_1/amdz$	Ti_{1-x}/Cr_x	$-(8e) \times 4$	1.940		1.936		1.937		1.936		1.935		
					4.172		4.172		4.196		4.212		4.212	
			$-(8e) \times 2$	1.969		1.976		1.967		1.965		1.967		
1000	$P4_2/mmm$	Ti_{1-x}/Cr_x												
			$-(4f) \times 4$	1.947		1.950		1.946		1.951		1.956 \times 2		
					4.076		4.070		4.092		4.088		4.082	
		$-(4f) \times 2$	1.981		1.976		1.979		1.969		1.958 \times 4			

注: d 为键长; v 为化合价。

由文献 [23] 可知, 以 Cr^{3+} 掺杂 TiO_2 由于三价 Cr 取代四价 Ti 会产生部分 Cr^{6+} 离子以保持 TiO_2 晶格中的电价平衡, Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的芯能级分别在 576.7 eV 和 579.2 eV, 两峰相差 2.5 eV。如图 5(a)(b) 所示, 本文 500°C 烧结、Cr 掺杂量分别为 4% 和 5% 的样品的 XPS 光谱显示: $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系中 Cr 元素相应的化合态为 +3 和 +6 共存, Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的芯能级分别在 577.2 eV 和 579.6 eV, 两峰相差 2.4 eV, 较文献报道值分别产生了 0.5 eV 和 0.4 eV 的移动, 两峰差值减小了 0.1 eV; Cr 芯能级的移动及其峰间距的减小, 可能是由于 Cr 取代 Ti 后所处的晶体场的影响不同所致。如图 5(c) 所示, 1000°C 烧结、掺杂量为 2% 的样品的 XPS 光谱也显示出 Cr 元素的化合态为

+3 和 +6 共存, Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的芯能级分别在 576.8 eV 和 579.6 eV, 两峰相差 2.8 eV, 较图 5(a) 中的差值, 两峰差值增大了 0.3 eV, 这可能是由于锐钛矿相和金红石相不同的结构环境对 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系中 Cr 产生的作用不同所致。

从 XRD 分析结果可知: 当掺杂量超过临界值 ($x \geq 0.08$ (500°C) 或 $x \geq 0.04$ (1000°C)) 时, 在 500°C 和 1000°C 下, 过量的 Cr 离子分别以 Cr_2O_3 绿铬矿相和 Cr 的高温稳定相 CrO_3 相形式存在, 也就是说在 1000°C 下 Cr^{3+} 更易于以 Cr^{6+} 化学态存在。可以预测: 同样掺杂量的情况下, 1000°C 烧结的样品比 500°C 烧结的样品可能有稍多的 Cr^{3+} 以 Cr^{6+} 化学态存在。

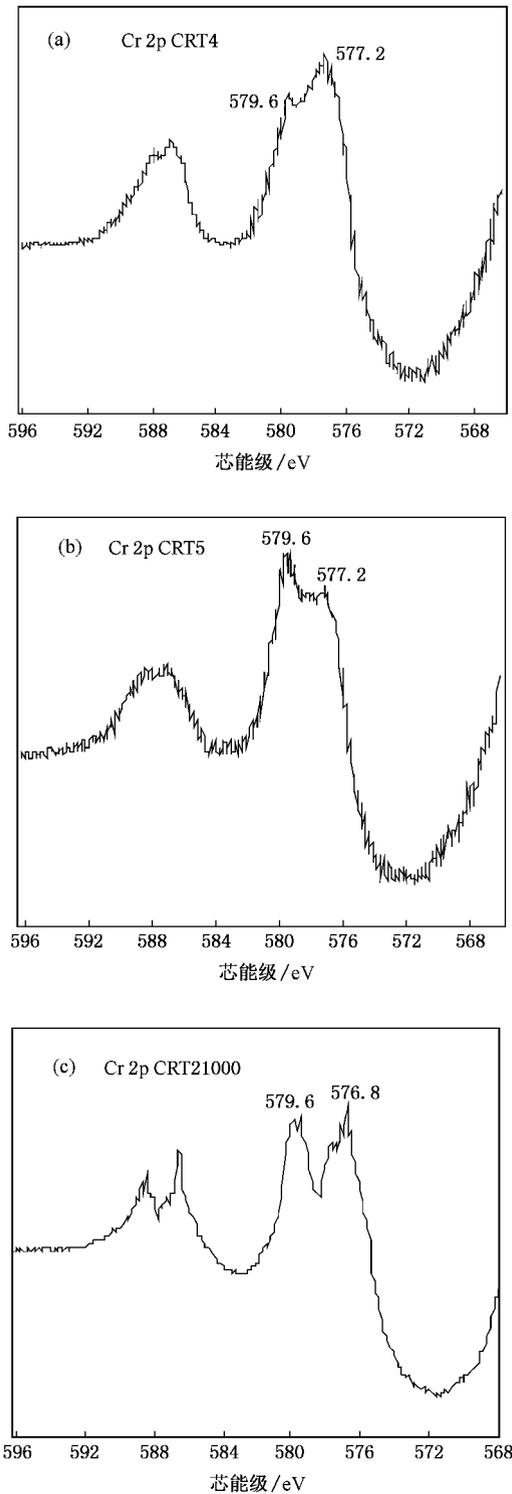


图5 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 体系样品的 XPS 光谱 (a)(b) 为 500℃ 烧结样品 Cr 元素的 XPS 光谱 (c) 为 1000℃ 烧结样品 Cr 元素的 XPS 光谱

3.5. $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 粉体磁性能的探讨

关于 Cr 掺杂的 TiO_2 材料的磁性能前人报道的

主要是薄膜材料^[16,24,25],认为室温下 Cr 掺杂 TiO_2 薄膜表现为铁磁性特征.本文用 SQUID 法对研究样品进行了磁滞回线 ($M-H$) 和磁化强度随温度的变化曲线 ($M-T$) 的测试,结果显示本文的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 粉体样品室温下由铁磁相和顺磁相所组成,下面以 CRT4-500 样品为代表进行说明.

图 6 为 CRT4-500 样品的室温 $M-H$ 回线.从该图可以得出以下两点:一是因为发现有磁滞回线,矫顽力不大,和相应薄膜材料的文献报道值 $H_C = 0.01-0.015$ T 接近,经计算得到在 5 T 磁场下,磁化强度为 $0.7\mu_B/\text{Cr}$ 原子;该值虽然小于最大磁矩 $2.6\mu_B/\text{Cr}$ 原子^[25],但可以认为该磁矩来自于掺杂到 TiO_2 晶格中的 Cr 的贡献;同时,该值与 Droubay 等人^[16]宣布的室温铁磁性 Cr 掺杂 TiO_2 薄膜样品的饱和磁化强度 $0.6\mu_B/\text{Cr}$ 原子很接近,因此可以认为该样品确实包含铁磁相,铁磁相对应于掺杂到 TiO_2 晶格中的 Cr^{3+} 离子;二是从回线的形状特征可以看出,样品明显由铁磁相和顺磁相所组成.这一点也可以从图 7 样品的 $M-T$ 曲线得到进一步说明.

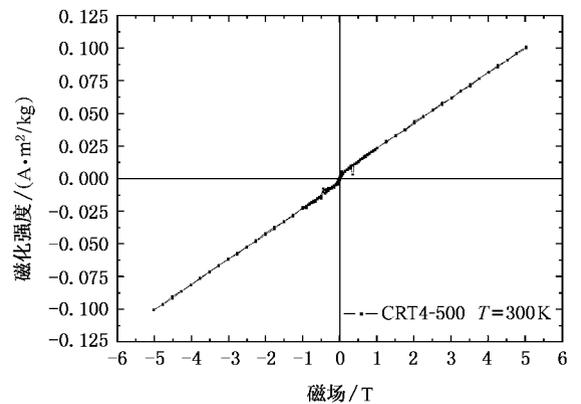


图6 $\text{Ti}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$ 的 $M-H$ 曲线

图 7(a) 为 CRT4-500 样品的 0.2 T 磁场下的 $M-T$ 曲线.图 7(a) $M-T$ 曲线表明:该样品磁化强度在 50 K 以下,随着温度的升高有一急剧下降,说明在低温下有较强的铁磁性;这个结果与 Mukherjee 等人^[26]在掺杂 Cr 离子的二氧化硅玻璃母体中的 Cr^{3+} 离子的磁性能是完全一致的;这里的铁磁性可能源于两种 Cr^{3+} 离子,一是掺杂到 TiO_2 晶格中的 Cr^{3+} 离子,二是来源于由于含量和敏感性原因未被 XRD 测试出来的 Cr_2O_3 杂相的磁性能贡献.其次,在 55.7 K 时,磁化强度有一小的峰值,对应于样品的 Neel 温度和图 7(b) $1/\chi-T$ 曲线中的极小值,说明发生了反

铁磁相变,随后,在 300 K 时,磁矩并不等于零,而是有一残余值. XPS 分析结果证实:在 Cr^{3+} 掺杂的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品中,由于三价 Cr 取代四价 Ti 会产生部分 Cr^{6+} 离子以保持 TiO_2 晶格中的电价平衡, Mukherjee 等人^[26]研究表明 Cr^{6+} 离子是反铁磁性的,因此,这里的反铁磁相应对应于这部分 Cr^{6+} 离子.另外,图 7(b) $1/\chi-T$ 曲线显示: $1/\chi-T$ 曲线实际分为两段,低温段几乎可以外插通过坐标原点,这对应于正常的顺磁相,这里的正常顺磁相可能源于由于含量和敏感性原因未被 XRD 测试出来的 Cr_2O_3 杂相的磁性能贡献^[26].在高温段的直线则是对应于 TiO_2 晶格中因电价平衡而产生的 Cr^{6+} 离子反铁磁相在 Neel 温度以上存在的顺磁性以及杂相 Cr_2O_3 存在的顺磁性^[26];由此分析,室温下,本文样品主要是顺磁相,而铁磁相只占据很小的体积分数,这个分析结果和图 6 的磁滞回线所反映的事实也是一致的.

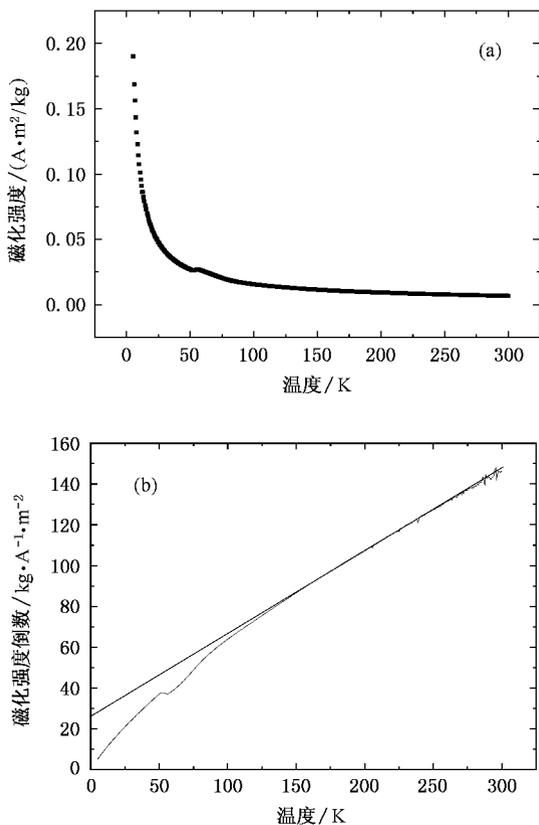


图 7 (a) $\text{Ti}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品在 0.2 T 磁场下的 $M-T$ 曲线;
(b) $\text{Ti}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品在 0.2 T 磁场下的 $1/\chi-T$ 曲线

图 8(a)为 CRT2-500 样品的室温 $M-H$ 半程回线.从该半程回线可以看出, Cr 掺杂 2% 的 CRT2-500 样品的 $M-H$ 曲线为特征的“S”型,表现为较强的铁

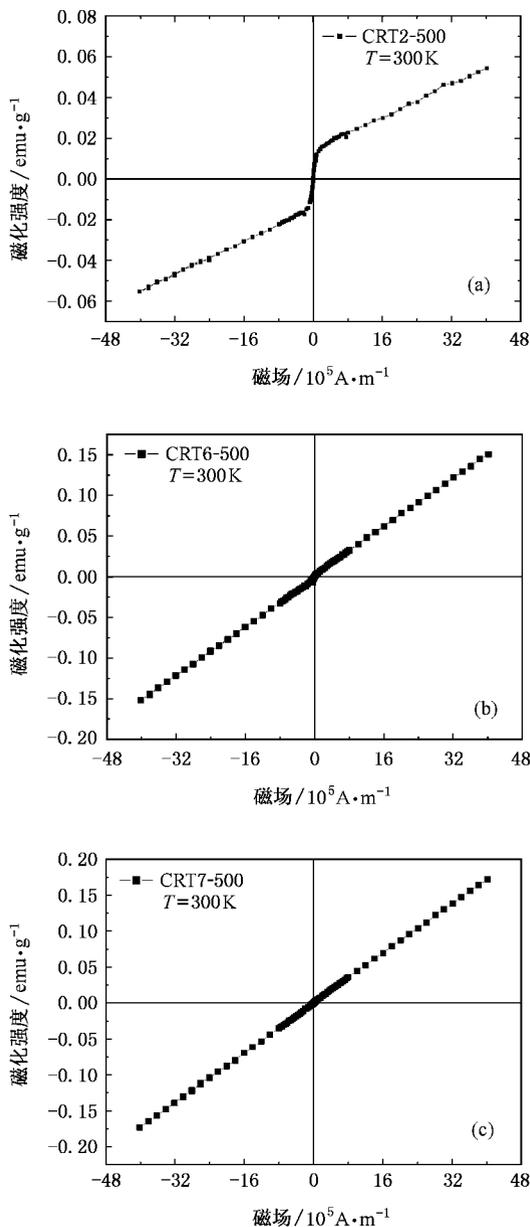


图 8 (a)为 $\text{Ti}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品的 $M-H$ 曲线;(b)为 $\text{Ti}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品的 $M-H$ 曲线;(c)为 $\text{Ti}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品的 $M-H$ 曲线

磁性特征.磁性应源于掺杂到 TiO_2 晶格中的 Cr^{3+} 离子.图 8(b)为 CRT6-500 样品的室温 $M-H$ 半程回线,图 8(c)为 CRT7-500 样品的室温 $M-H$ 半程回线,他们的特点与图 6 掺杂量为 4% 的 $\text{Ti}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$ 样品的 $M-H$ 曲线非常相似,但更加趋近于直线,表现出明显的顺磁性特征.这些特征说明,相对于 Cr 掺杂 2% 样品的铁磁性, Cr 掺杂 4%、6% 和 7% 样品的铁磁相相对含量逐渐减少,而顺磁相 Cr_2O_3 的含量逐渐增加.尽管磁性测量和 XRD 技术都是确定材料相图的重要手段,但考虑到 XRD 技术受组分含量

(5%)和结晶程度的影响,有时磁性测量手段可能更为敏感.从本文 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系系列样品($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.07$)的磁性测量结果看,500℃烧结的样品中第二相 Cr_2O_3 杂相在 Cr 掺杂 4%的样品中已经出现, Cr_2O_3 杂相出现的临界组分应该在 $0.02 < x < 0.04$,因此,综合 XRD 和磁性测量分析的结果,500℃烧结的 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系样品的固溶区至少为 $x = 0-0.02$.

4. 结 论

本文采用 Sol-Gel 法制备了 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系系列样品,并分别在 500℃和 1000℃进行了热处理,其平均颗粒粒度约为 55 nm 和 500 nm,且粒度均匀.XRD 和 XPS 的分析结果表明, $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系样品中代替 Ti 的 Cr 可能存在两种化学态,主要为 Cr^{3+} ,可能部分转化为 Cr^{6+} ;1000℃烧结的样品比 500℃烧结的样品可能有稍多的 Cr^{3+} 以 Cr^{6+} 化学态存在.XRD 分析和 Rietveld 结构精修的结果证明:1000℃的样品,当 Cr 的掺杂量为 $0 \leq x \leq 0.03$ 时,只

有金红石单相,晶胞参数随 Cr 掺杂量的增加而规律性地减小,而当 Cr 的掺杂量 $x > 0.03$ 时,金红石相晶胞参数保持恒定不变,同时存在高温相 CrO_3 杂相,因此,1000℃下 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系的固溶区范围为 $0 \leq x \leq 0.03$.综合 XRD 和磁性测量结果,500℃烧结的样品的固溶区范围是 $x = 0-0.02$,为锐钛矿单相,随着 Cr 掺杂量的增加,锐钛矿相晶胞参数规律性地减小;当 $x \geq 0.04$,为锐钛矿相和绿铬矿相(Cr_2O_3)两相共存.

根据 $M-H$ 和 $M-T$ 曲线的测试结果发现,本文 500℃烧结的 $Ti_{1-x}Cr_xO_{2\pm\delta}$ 体系样品当 $x = 0-0.02$ 时,为室温铁磁性.当 $x \geq 0.04$ 时,由铁磁相和顺磁相所组成,在低温下有较强的铁磁性,室温下主要是顺磁相,铁磁相只占据很小的体积分数.

感谢西南科技大学材料学院 X 光室刘敏老师在 X 射线衍射工作方面的支持,感谢西南科技大学城建学院周玉林老师在 SEM 方面的支持,感谢骆军博士在磁学工作上的帮助;感谢中国科学院化学研究所刘芬老师在 XPS 工作方面的帮助,感谢北京科技大学刘泉林教授在 Rietveld 结构精修方面给予的建议.

- [1] Song G B, Liu F S, Peng T J, Liang J K, Rao G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **51** 2793 (in Chinese) [宋功保、刘福生、彭同江、梁敬魁、饶光辉 2002 物理学报 **51** 2793]
- [2] Wang J B, Wu H H, Li Q J, Li Z K, Gu G R, Lu X Y, Zheng W T, Jin Z S 2005 *Chin. Phys.* **14** 2598
- [3] Song G B, Peng T J, Wan P, Li B W 2003 *Acta Phys. Sin.* **51** 1575 (in Chinese) [宋功保、彭同江、万 朴、李博文 2003 物理学报 **51** 1575]
- [4] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2135 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135]
- [5] Huang H, Luo H J, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄 晖、罗宏杰、姚 熹 2003 物理学报 **51** 1881]
- [6] Zhao K, Zhu F, Wang L F, Meng T J, Zhang B C, Zhao K 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese) [赵 坤、朱 凤、王莉芳、孟铁军、张保澄、赵 夔 2001 物理学报 **50** 1390]
- [7] Li D Z, Zhen Y, Fu X Z 2000 *J. Mater. Res.* **14** 639 (in Chinese) [李旦振、郑 宜、付贤智 2000 材料研究学报 **14** 639]
- [8] Yuan Z H, Zhang L D 1999 *Chem. J. Chinese Univ.* **20** 1007 (in Chinese) [袁志好、张立德 1999 高等学校化学学报 **20** 1007]
- [9] Matasunaga T, Okochim M 1995 *Environ. Sci. Technol.* **29** 501
- [10] Li G H, Wu Y C, Zhang L D 2001 *Chin. Phys.* **10** 0148
- [11] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0323 (in Chinese) [张 勇、唐超群、戴 君 2005 物理学报 **54** 0323]
- [12] Yu X Y, Cheng J J 2001 *J. Inorg. Mater.* **16** 742 (in Chinese) [于向阳、程继健 2001 无机材料学报 **16** 742]
- [13] Borgarello E, Kiwi J, Gaetzel M, Pelizzetti E, Visca M 1982 *J. Am. Chem. Soc.* **104** 2996
- [14] Rajnish K S, Bhatnagar M C 1999 *Sens. & Actua. B* **56** 215
- [15] Kong L G, Kang J F, Wang Y, Liu L F, Liu X Y, Zhang X, Han R Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1453 (in Chinese) [孔令刚、康晋锋、王 漪、刘力锋、刘晓彦、张 兴、韩汝琦 2006 物理学报 **55** 1453]
- [16] Droubay T, Heald S M, Hutthanandan V, Thevuthasan S, Chambers S A, Osterwalder J 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 046103
- [17] Song H Q, Chen Y X, Ren M J, Ji G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0369 (in Chinese) [宋红强、陈延学、任妙娟、季 刚 2005 物理学报 **54** 0369]
- [18] Young R A, Sakthivel A, Moss T S, Paive-Santos C O 1995 *J. Appl. Cryst.* **28** 366
- [19] Sanchez E, Lopez T, Gomez R, Bokhimi, Morales A, Novaro O 1996 *J. Solid State Chem.* **122** 309
- [20] Sabine T M, Howard C 1982 *J. Acta Crystallographica B* **38** 701
- [21] Lopez T, Rojas F, Alexander-Katz R, Galindo F, Balankin A, Buljan A 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 1873
- [22] Brown I D, Altermatt D 1985 *Acta Crystallogr. B* **41** 244
- [23] Hideki K, Akihiko K 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5029

- [24] Niemeyer D , Williams D E , Smith P , Pratt K F E , Slater B ,
Catlow C R A , Stoneham A M 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 667
- [25] Hong N H , Ruyter A , Gervais F , Prellier W , Sakai J 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10D323
- [26] Mukherjee S , Pal A K , Bhattacharya S 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** 3385

Study on phase relations , crystal structure and magnetic properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ system^{*}

Li Jian¹⁾ Song Gong-Bao^{1)†} Wang Mei-Li¹⁾ Zhang Bao-Shu¹⁾

1) (School of Material Science and Engineering , Southwest University of Science and Technology , Mianyang 621010 , China)

2) (Department of Ceramics and Glass Engineering , University of Aveiro , Aveiro 3810-193 , Portugal)

(Received 9 January 2006 ; revised manuscript received 24 January 2007)

Abstract

A series of samples of $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ were prepared by Sol-Gel process. The particle size , morphology , valence , solid solution range , phase relations and magnetic properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ samples were studied by XRD , SEM , XPS and SQUID measurements . Meanwhile , the Rietveld refinement method was employed to study the effect of Cr doping on the crystal structure of TiO_2 . The results show that the solid solution range of both $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ systems annealed at 1000 °C are $x = 0-0.03$. Their lattice parameters decrease with increasing Cr concentration . The results of both XRD analysis and magnetic measurements show that the solid solution range of both $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ systems annealed at 1000 °C are $x = 0-0.02$. Cr ions of samples sintered at 500 °C and 1000 °C have two chemical states , Cr^{+3} and Cr^{+6} , respectively , while the samples sintered at 1000 °C have much greater Cr^{+6} content than the ones at 500 °C . According to the results of $M-H$ and $M-T$ measurements , magnetic properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ samples sintered at 500 °C with $x = 0-0.02$ are ferromagnetic . When $x \geq 0.04$, they consisted of both ferromagnetic phase and paramagnetic phase . They have stronger ferromagnetic properties at low temperature (50 K) . The paramagnetic phase is the main constituent and the ferromagnetic phase has less volume fraction at room temperature .

Keywords : $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ system , phase relations , solid solution , magnetic properties

PACC : 6146 , 7865 , 2110K

* Project supported by the Special Key Project of Education Department of Sichuan Province , China (Grant No. 2005D006) .

† Corresponding author . E-mail : gbsong931@yahoo.com.cn