

# Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> 体系的相关系、 晶体结构和磁性能研究\*

李 健<sup>1)</sup> 宋功保<sup>1)†</sup> 王美丽<sup>1)</sup> 张宝述<sup>1)</sup>

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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 CrO<sub>2</sub> 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 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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<sup>+3</sup> 和 Cr<sup>+6</sup> 两种化学态存在. 1000℃ 烧结的样品中可能有更多的 Cr<sup>3+</sup> 转化为 Cr<sup>6+</sup>. 根据 M-H 和 M-T 曲线的测试结果发现, 本文 500℃ 烧结的 Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> 体系, 相关系, 固溶区, 磁性能

PACC: 6146, 7865, 2110K

## 1. 引 言

纳米 TiO<sub>2</sub> 有三种晶相: 板钛矿、锐钛矿和金红石相<sup>[1-6]</sup>. 纳米 TiO<sub>2</sub> 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<sup>[7]</sup>. 所以, 如何提高纳米 TiO<sub>2</sub> 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<sup>[8-12]</sup>, 能够改变 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度, 达到改善 TiO<sub>2</sub> 特性的目的. 根据报道<sup>[12-14]</sup>, 适量的 Cr 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 能够提高光催化活性<sup>[12]</sup>, 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<sup>[15-17]</sup>, Droubay 等<sup>[16]</sup> 采用氧气等离子体辅助分子束外延生长 (OPA-MBE) 技术在 LaAlO<sub>3</sub>(001) 基底上生长出了掺杂 Cr 的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> 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: TiCl<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, HCl, 无水乙醇, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 以上药品均为分析纯.

采用溶胶凝胶 (Sol-Gel) 法制备了 Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> 体系系列样品. 将一定量的 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 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

$\text{TiCl}_4$  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  $\text{NH}_4\text{OH}$  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  $60^\circ\text{C}$  下干燥 24 h,所得粉末分别在  $500^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  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、 $500^\circ\text{C}$  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、 $1000^\circ\text{C}$  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  $2\theta =$

$0.02^\circ$ ,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( $284.8 \text{ eV}$ )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。

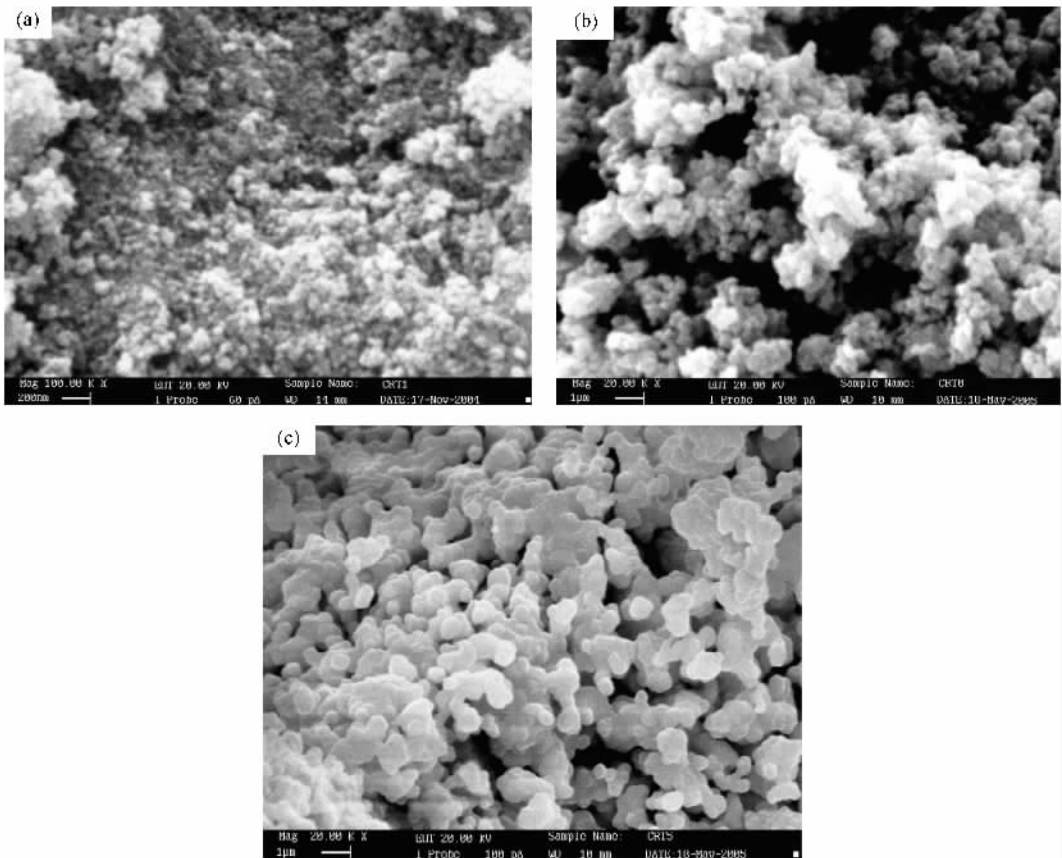


图 1  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  的 SEM 图像 (a)  $x=0.02$  热处理温度  $500^\circ\text{C}$  (b)  $x=0$  热处理温度  $500^\circ\text{C}$ ; (c)  $x=0.05$  热处理温度  $1000^\circ\text{C}$

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 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 的特征衍射峰 ( $d = 2.6653 \text{ \AA}$ ,  $2.4797 \text{ \AA}$ ,  $2.1752 \text{ \AA}$ ), 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 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 衍射峰强度逐渐增强, 而  $\text{TiO}_2$  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,  $\text{Cr}^{3+}$  以代替  $\text{Ti}^{4+}$  的方式进入了  $\text{TiO}_2$  的晶格中;

当掺杂量超过临界值 ( $x \geq 0.08$ ) 时, 有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  绿铬矿相出现, 说明掺杂量已超出了其在锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  中的固溶区范围, 导致了多余的  $\text{Cr}^{3+}$  在 500°C 下以绿铬矿杂相 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相的特征衍射峰 ( $d = 4.1900 \text{ \AA}$ ,  $3.4350 \text{ \AA}$ ), 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 ( $x \geq 0.04$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相的衍射峰强度逐渐增强, 而  $\text{TiO}_2$  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,  $\text{Cr}^{3+}$  以代替  $\text{Ti}^{4+}$  的方式进入了  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Cr}^{3+}$  离子在 1000°C 下转化为  $\text{Cr}^{6+}$ , 并以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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<sup>[18]</sup>, 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  $\text{Cr}^{3+}$  的化学态存在, 但都有部分  $\text{Cr}^{3+}$  为平衡电价而以  $\text{Cr}^{6+}$  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  $\text{Cr}^{3+}$  (0.63 Å) 和  $\text{Cr}^{6+}$  (0.52 Å) 离子代替较大半径的  $\text{Ti}^{4+}$  (0.68 Å) 有效掺杂的必然结果.

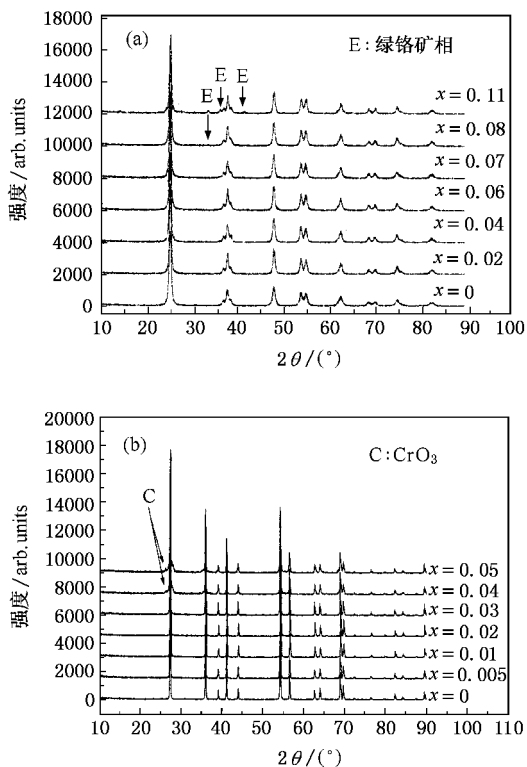


图 2 不同掺杂量  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  体系的 XRD 图 (a) 500°C 样品; (b) 1000°C 样品

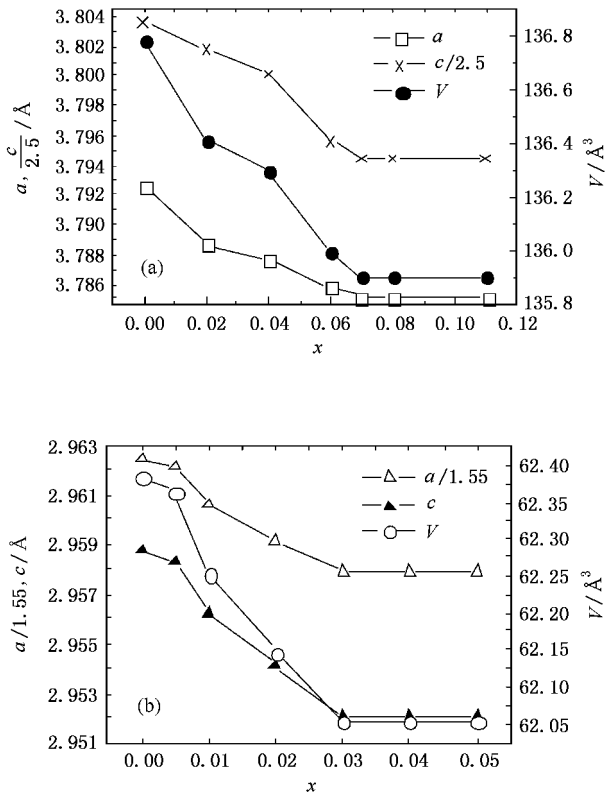


图3  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2\pm\delta}$  体系样品的晶胞参数  $a$ ,  $c$  和  $V$  与  $\text{Cr}$  掺杂量  $x$  关系图 (a) 500°C 样品 (b) 1000°C 样品

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)	136.7(7)	锐钛矿相
	0.02	3.788(1)	9.504(4)	136.4(8)	锐钛矿相
	0.04	3.787(1)	9.500(4)	136.3(7)	锐钛矿相
	0.06	3.785(2)	9.488(5)	136.0(1)	锐钛矿相
	0.07	3.785(2)	9.486(5)	135.9(1)	锐钛矿相
	0.08	3.785(0)	9.486(2)	135.9(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
$a = 5.7494 \text{ \AA}$ , $b = 8.5560 \text{ \AA}$ , $c = 4.7961 \text{ \AA}$ , $V = 235.929 \text{ \AA}^3$					$\text{CrO}_3$

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<sup>[21]</sup> 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.

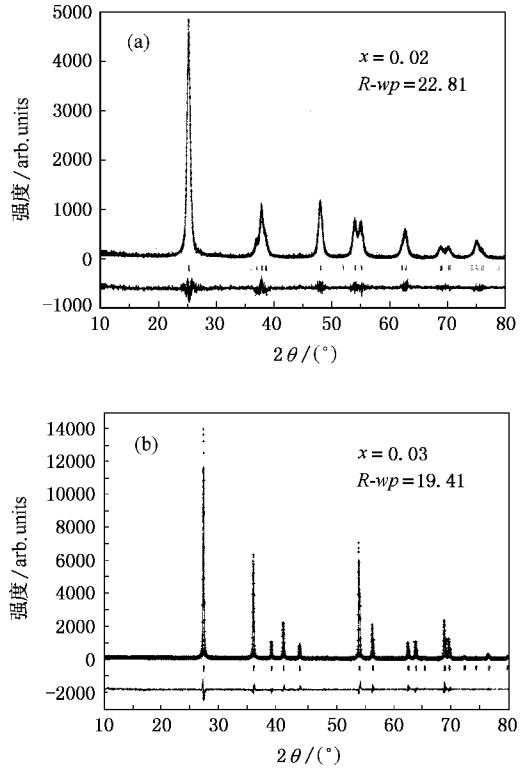


图4  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  的 Rietveld 精修图 实线为观测值 (+) 为计算值 (|) 为 Bragg 衍射位置, 底部曲线为差值 (a) 500°C 烧结样品 (b) 1000°C 烧结样品

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  $\text{Ti}^{4+}$  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<sup>[22]</sup>, 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	$I4_1/amdz$	$Ti_{1-x}/Cr_x$	$4a$	$B = 0.39$	$B = 0.39$	$B = 0.39$	$B = 0.39$	$B = 0.39$
			$0\ 3/4\ 1/8$	$Z = 0.0821(1)$	$Z = 0.0828(1)$	$Z = 0.0820(2)$	$Z = 0.0821(2)$	$Z = 0.0823(3)$
		O	$8e$	$B = 0.62$	$B = 0.62$	$B = 0.62$	$B = 0.62$	$B = 0.62$
			$0\ 1/4\ z$	R-wp	18.36	22.81	23.07	22.49
1000	$P4_2/mmm$	$Ti_{1-x}/Cr_x$	$2a$	$B = 0.39$	$B = 0.39$	$B = 0.39$	$B = 0.39$	$B = 0.39$
			$0\ 0\ 0$	$x = 0.3050(0)$	$x = 0.3043(6)$	$x = 0.3049(6)$	$x = 0.3035(8)$	$x = 0.3016(9)$
		O	$4f$	$B = 0.62$	$B = 0.62$	$B = 0.62$	$B = 0.62$	$B = 0.62$
			$x\ x\ 0$	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。

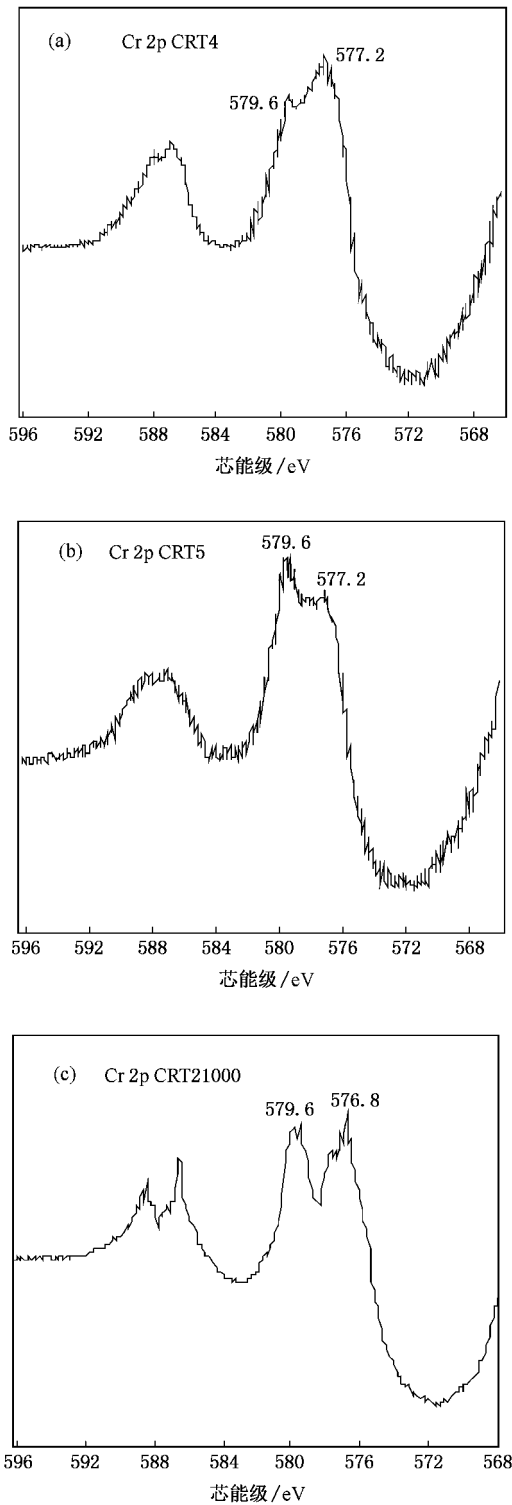


图5  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2\pm\delta}$  体系样品的 XPS 光谱 (a)(b) 为 500℃ 烧结样品 Cr 元素的 XPS 光谱 (c) 为 1000℃ 烧结样品 Cr 元素的 XPS 光谱

### 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  $\text{TiO}_2$  材料的磁性能前人报道的

主要是薄膜材料<sup>[16,24,25]</sup>,认为室温下 Cr 掺杂  $\text{TiO}_2$  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<sup>[25]</sup>,但可以认为该磁矩来自于掺杂到  $\text{TiO}_2$  晶格中的 Cr 的贡献;同时,该值与 Droubay 等人<sup>[16]</sup>宣布的室温铁磁性 Cr 掺杂  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  晶格中的  $\text{Cr}^{3+}$  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.

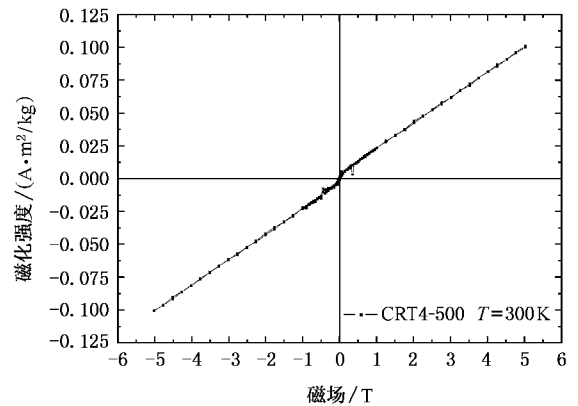


图6  $\text{Ti}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$  的  $M-H$  曲线

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<sup>[26]</sup>在掺杂 Cr 离子的二氧化硅玻璃母体中的  $\text{Cr}^{3+}$  离子的磁性能是完全一致的;这里的铁磁性可能源于两种  $\text{Cr}^{3+}$  离子,一是掺杂到  $\text{TiO}_2$  晶格中的  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{Cr}^{6+}$  离子以保持  $\text{TiO}_2$  晶格中的电价平衡, Mukherjee 等人<sup>[26]</sup>研究表明  $\text{Cr}^{6+}$  离子是反铁磁性的,因此,这里的反铁磁相应该对应于这部分  $\text{Cr}^{6+}$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  杂相的磁性能贡献<sup>[26]</sup>.在高温段的直线则是对应于  $\text{TiO}_2$  晶格中因电价平衡而产生的  $\text{Cr}^{6+}$  离子反铁磁相在 Neel 温度以上存在的顺磁性以及杂相  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  存在的顺磁性<sup>[26]</sup>;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.

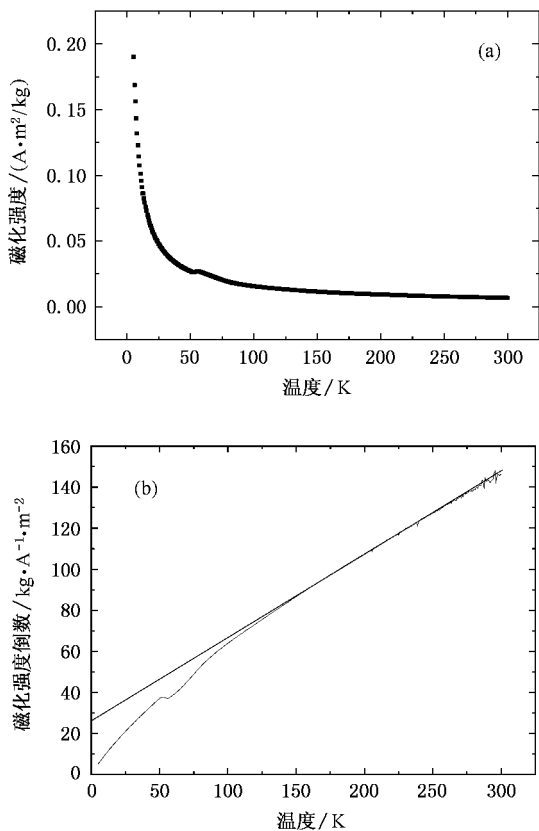


图 7 (a)  $\text{Ti}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$  样品在 0.2 T 磁场下的  $M-T$  曲线; (b)  $\text{Ti}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_{2\pm\delta}$  样品在 0.2 T 磁场下的  $1/\chi-T$  曲线

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

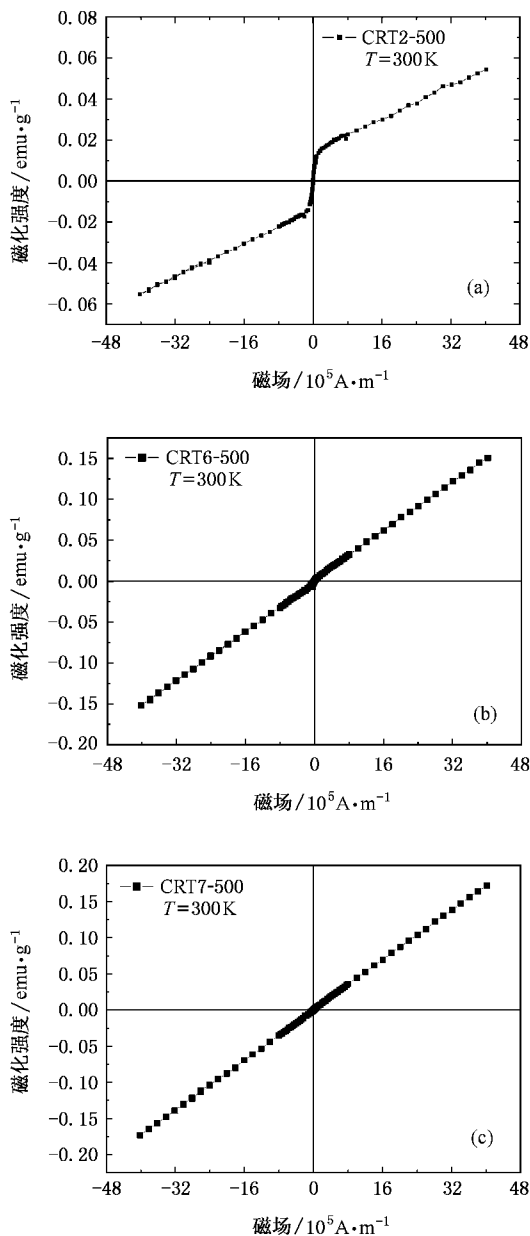


图 8 (a)为  $\text{Ti}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{2\pm\delta}$  样品的  $M-H$  曲线;(b)为  $\text{Ti}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_{2\pm\delta}$  样品的  $M-H$  曲线;(c)为  $\text{Ti}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_{2\pm\delta}$  样品的  $M-H$  曲线

磁性特征.磁性应源于掺杂到  $\text{TiO}_2$  晶格中的  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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<sup>\*</sup>

Li Jian<sup>1)</sup> Song Gong-Bao<sup>1)†</sup> Wang Mei-Li<sup>1)</sup> Zhang Bao-Shu<sup>1)</sup>

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  $\text{TiO}_2$  . 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 ,  $\text{Cr}^{+3}$  and  $\text{Cr}^{+6}$  , respectively , while the samples sintered at 1000 °C have much greater  $\text{Cr}^{+6}$  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