

文章编号: 1007-4627(2012)04-0414-05

# Co<sup>+</sup> 离子注入单晶 TiO<sub>2</sub> 铁磁性来源与微结构研究

钟火平<sup>1</sup>, 李公平<sup>1,2</sup>, 许楠楠<sup>1</sup>, 李天晶<sup>1</sup>, 龚恒风<sup>1</sup>, 陈景升<sup>3</sup>

(1. 兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000;

2. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100;

3. 新加坡国立大学材料科学与工程系, 新加坡 117608)

**摘要:** 在室温下, 将能量为 80 keV, 注量分别为  $1 \times 10^{16}$  和  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 Co<sup>+</sup> 离子注入到 10 mm × 10 mm × 0.5 mm 的单晶 TiO<sub>2</sub> 样品。在氮气保护下, Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时样品在温度为 900 °C 的条件下退火 30 min。利用超导量子干涉仪 (SQUID) 测量样品磁性, 并应用 X 射线衍射 (XRD) 和扩展边 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 研究 Co<sup>+</sup> 离子注入后样品的微观结构。样品磁性测量结果表明: Co<sup>+</sup> 离子注入后的样品具有室温铁磁性, 并且其饱和磁化强度的大小与 Co<sup>+</sup> 离子注量及样品是否经退火处理有关。EXAFS 研究表明: Co 元素在 Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 的样品中主要以团簇形式存在; 样品经退火处理后, Co 团簇消失, 并发现 Co 部分替代 TiO<sub>2</sub> 单晶中的 Ti。Co<sup>+</sup> 离子注入后, 在样品中形成 Co 团簇与否受离子注量的影响。阐述了样品微观结构与铁磁性来源之间的关系。

**关键词:** 稀磁半导体; 单晶 TiO<sub>2</sub>; 铁磁性; 离子注入; EXAFS

**中图分类号:** O434.19; O472<sup>+</sup>.5

**文献标志码:** A

## 1 引言

稀磁半导体 (Diluted Magnetic Semiconductors, 简称 DMSs) 材料集电子的电荷和自旋于一体, 具有半导体的电荷输运特性和磁性材料的信息存储特性, 是一种新型的功能材料, 在自旋电子学领域具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。当前, DMSs 材料研究领域存在的关键问题就是磁性来源尚存在着很大争议。TiO<sub>2</sub> 基半导体是目前非常有应用潜力的新型功能材料之一, 掺杂金属离子或用离子辐照, 晶体材料表面成分、结构和性能会发生变化, 一些新的特性具有重要实用价值<sup>[4-5]</sup>。对 Co<sup>+</sup> 离子注入 TiO<sub>2</sub> 晶体光学和磁学特性的研究, 可以为 TiO<sub>2</sub> 基光催化材料和 DMSs 材料的应用提供重要参考, 进一步深化对 DMSs 材料铁磁性来源以及工作机制的认识, 有助于澄清当前存在的问题。

DMSs 是国际上研究的热点, 近十年来国内外

多个研究小组在理论和实验上都取得了许多重要成果。2000 年, Dietl 等<sup>[6]</sup> 预测过渡金属离子 (TM) 掺杂 p 型 GaN 和 ZnO 基稀磁半导体可实现居里温度高于室温的铁磁性; 之后, Selvaraj 等<sup>[7]</sup> 实验发现 Mn 掺杂氧化锌薄膜具有室温铁磁性, 并认为铁磁性很可能是由于 Mn<sup>2+</sup> 替代了 Zn 的位置引起的。目前, 世界各国的科研人员采用多种样品制备方法研究了 Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn 和 Cu 等金属掺杂的 TiO<sub>2</sub> 体系。1998 年, Bally 等<sup>[8]</sup> 用磁控溅射法制备了 Fe 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 但样品没有观察到铁磁性; 2001 年, Matsumoto 等<sup>[9]</sup> 首先报告了 Co 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有室温铁磁性, 其居里温度在 400 K 以上。2004 年, Murakami 等<sup>[10]</sup> 利用激光分子束外延方法在红宝石衬底上生成了 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 在室温下具有铁磁性, EXAFS 和 XANES 以及 XPS 分析表明 Co 在薄膜中以不同的价态共存。2004 年, Shutthanandan 等<sup>[11]</sup> 利用高温注入的方法

收稿日期: 2012-03-28; 修改日期: 2012-04-09

基金项目: 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室开放课题 (LZUMMM2010012); 山东大学晶体材料国家重点实验室开放课题 (KF0901)

作者简介: 钟火平 (1985-), 男, 江西乐平人, 硕士研究生, 从事粒子物理与原子核物理研究。

通信作者: 李公平, E-mail: ligp@lzu.edu.cn

制备了 Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  样品, 分析表明 Co 在掺杂样品中以 +2 价存在。目前,  $\text{TiO}_2$  基掺杂材料铁磁性研究的结果还很不一致, 甚至有些结果互相矛盾, 对于观察到有铁磁性的样品, 铁磁性来源也存在很大争议: (1)  $\text{Co}^+$  离子与半导体中的巡游载流子的交换作用是铁磁性的来源; (2)  $\text{Co}$  等过渡金属团簇对铁磁性有贡献; (3) 晶体缺陷是 DMSs 材料铁磁性的来源。目前该领域尚处于研究阶段, 存在的主要问题是 DMSs 材料铁磁性的来源尚不清楚。

我们注意到很多实验小组采用制膜的方式制备 DMSs 样品<sup>[12-13]</sup>, 但是制膜的试验条件对薄膜的结构影响很大, 薄膜容易产生缺陷, 晶格结构比较复杂, 使得对磁性来源的讨论变得非常困难。本实验选用离子注入法将  $\text{Co}^+$  离子注入单晶  $\text{TiO}_2$ , 离子注入法制备的样品微观结构稳定, 离子注入时又可以精确控制离子注入的注量和注入深度<sup>[14]</sup>, 有利于分析其微观结构。采用 XRD 和 EXAFS 手段<sup>[15-17]</sup> 研究  $\text{Co}^+$  离子注入单晶  $\text{TiO}_2$  后样品的微观结构, 从而为解释 DMSs 磁性的来源提供支持。

## 2 实验

实验采用的金红石  $\text{TiO}_2$  晶体尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 。在中国科学院半导体研究所离子注入机上完成  $\text{Co}^+$  离子注入单晶  $\text{TiO}_2$  抛光面的实验, 离子注入时基底温度为室温。离子注入能量为  $80 \text{ keV}$ ,  $\text{Co}^+$  离子注量分别为  $1 \times 10^{16}$  和  $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ , 离子注入的束流强度为  $0.48 \mu\text{A}$ 。 $\text{Co}^+$  离子注量为  $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  的单晶  $\text{TiO}_2$  样品在氮气保护下进行退火, 退火温度为  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 退火时间  $30 \text{ min}$ 。

采用 SRIM2008<sup>[18]</sup> (The Stopping and Range of Ions in Matter 2008) 程序中的 TRIM 子程序模拟了本实验离子注入过程。TRIM 程序模拟结果为: 离子注入能量为  $80 \text{ keV}$  时,  $\text{Co}^+$  离子在深度约  $40 \text{ nm}$  处达到数密度最大值, 而浓度随注量的增加而增加;  $0 \sim 10 \text{ nm}$  范围内  $\text{TiO}_2$  晶体的损伤较小, 在深度大于  $10 \text{ nm}$  损伤近似呈高斯分布, 约在  $20 \text{ nm}$  处  $\text{TiO}_2$  晶体损伤最大,  $\text{Co}^+$  离子注入过程导致  $\text{TiO}_2$  晶体中部分区域形成了缺陷<sup>[19]</sup>。

样品磁性利用新加坡国立大学测试中心 SQUID 在室温下测量完成; XRD 谱测定是在兰州大学物理学院 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (Cu

$K_\alpha$ , X-ray,  $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ,  $40 \text{ kV}$ ,  $60 \text{ mA}$ ) 上完成, 工作电压和电流分别为  $40 \text{ kV}$  和  $60 \text{ mA}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $20^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ 。离子注入后样品 Co 的 K 边精细结构吸收谱在上海光源 XAFS 站 (BL14W1 光束线站) 上测量。测量时储存环电子能量为  $3.5 \text{ GeV}$ , 流强为  $150 \sim 210 \text{ mA}$ , 单色器为双平晶 Si(111) 单色器, 采用非聚焦模式。前后电离室均充入氮气, 用荧光法采集 X 射线吸收谱。为提高能量分辨率, 实验室狭缝开口为  $1 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$  (HXV)。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 样品磁性的测量

样品磁性由 SQUID 测量。纯  $\text{TiO}_2$  样品在室温下没有观察到铁磁性, 而  $\text{Co}^+$  离子注入后的样品观察到了铁磁性行为, 样品在室温下其饱和磁化强度的大小与  $\text{Co}^+$  离子注量及样品是否经退火处理有关。

图 1 显示了  $\text{Co}^+$  离子注量分别为  $1 \times 10^{16}$  和  $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  时样品的铁磁性行为, 前者饱和磁化强度为  $3.64 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^3$ , 后者饱和磁化强度为  $6.32 \times 10^{-4} \text{ emu/cm}^3$ , 矫顽力大小分别为  $200$  和  $276.8 \text{ Oe}$ 。显然, 样品饱和磁化强度的大小与  $\text{Co}^+$  离子的注量有关, 离子注量大的样品, 其饱和磁化强度也大, 但二者没有表现出线性关系。

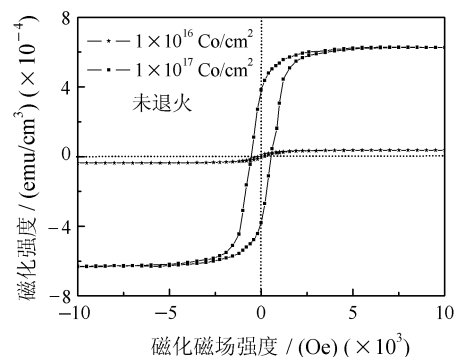


图 1  $\text{Co}^+$  离子注量不同时样品的磁化曲线

图 2 显示  $\text{Co}^+$  离子注量为  $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  时样品退火前后的铁磁性行为, 样品退火前的饱和磁化强度为  $6.32 \times 10^{-4} \text{ emu/cm}^3$ , 经退火后其饱和磁化强度为  $6.26 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^3$ , 约为原来的十分之一, 但矫顽力大小没变化, 仍为  $276.8 \text{ Oe}$ 。

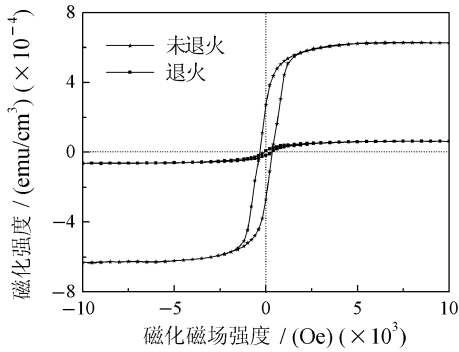


图 2 Co 离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时样品退火前后的磁化曲线

### 3.2 XRD 分析

为了研究 Co<sup>+</sup> 离子注入后对 TiO<sub>2</sub> 晶体结构的影响, 分别对纯的 TiO<sub>2</sub> 和 Co<sup>+</sup> 离子注入后的 TiO<sub>2</sub> 样品进行 XRD 分析。图 3 分别显示了 Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 并经退火处理之后 TiO<sub>2</sub> 样品(a)、纯单晶 TiO<sub>2</sub> (b) 的衍射图样。从图 3(b) 可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 晶体在  $2\theta$  约为  $62.8^\circ$  附近有两个峰, 分别对应着  $K_{a1}$  线和  $K_{a2}$  线, 该峰位置与金红石 (002) 特征衍射峰相匹配。由图 3 可以清晰的看到, TiO<sub>2</sub> : Co 对应的峰(002)角度向小角度方向发生偏移, 这是由于晶体原子在 Co<sup>+</sup> 离子注入过程中被撞出格点位置, 进入间隙位置导致样品晶格发生膨胀引起的。XRD 实验结果表明, 离子注入过程导致 TiO<sub>2</sub> 晶格损伤, 缺陷对退火之后样品晶体结构的影响仍然比较明显。

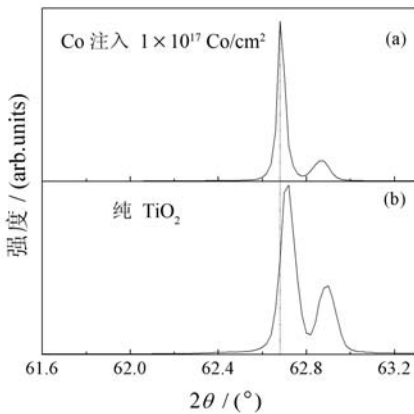


图 3 实验样品的 XRD 谱

### 3.3 EXAFS 分析

为了得到有关 Co 原子局域结构信息, 测量了样品中 Co 元素的 K 边 EXAFS, 实验结果如图 4

所示。图 4 显示了 Co 金属箔(a), Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时样品(b), Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时样品(c), Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 并经退火处理的样品(d), CoO 粉末(e)中 Co 元素的 K 边 EXAFS 经傅立叶变换后的结果。图 4(a) 与 4(b) 对比表明, Co<sup>+</sup> 离子注入单晶 TiO<sub>2</sub> 后, Co 元素在 Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时样品中主要以 Co—Co 键的形式结合, 我们推断此时 Co 元素主要以团簇形式存在。图 4(c) 与 4(e) 对比表明, Co 元素在 Co<sup>+</sup> 离子注量为  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 样品中主要以 Co—O 键的形式结合, Co 元素主要以化合态形式存在。图 4(d) 与 4(e) 对比表明, Co<sup>+</sup> 离子注入单晶 TiO<sub>2</sub> 后, Co 元素在样品退火后主要以 Co—O 键的形式存在, 推断 Co<sup>+</sup> 离子注入单晶 TiO<sub>2</sub> 后, 退火过程使 Co 团簇扩散, 部分 Co 很有可能替代了 TiO<sub>2</sub> 晶体中 Ti 的位置。因此 Co<sup>+</sup> 离子注入单晶 TiO<sub>2</sub>, 样品退火后表现出来的磁性很可能是由材料的自由电荷与磁性离子长程交换作用产生的。

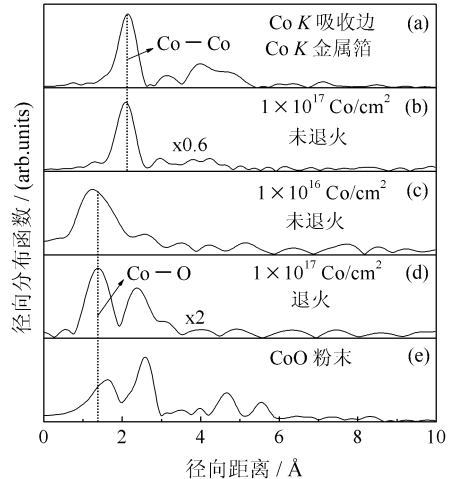


图 4 实验样品中 Co 元素的 K 边 EXAFS 经傅立叶变换图谱

通过对 Co<sup>+</sup> 离子注量不同时样品中 Co 元素的 K 边 EXAFS 经傅立叶变换图谱的分析可知: 在 Co<sup>+</sup> 离子注入单晶 TiO<sub>2</sub> 样品形成 Co 团簇与否与 Co<sup>+</sup> 离子注量有关, 我们确信 Co<sup>+</sup> 离子注量存在着某个阈值, 当离子注量小于该值时, 离子在晶体中还不能形成实验上可观测到的团簇结构。结合图 1 中样品磁性测量结果, 本文认为 Co 团簇本身对样品磁性存在一定的贡献。

EXAFS 实验结果分析表明: Co<sup>+</sup> 离子注入

TiO<sub>2</sub>晶体后,离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>时样品在退火之前 Co 元素主要以 Co 团簇的形式存在,退火之后 Co 团簇扩散,Co 元素以氧化态形式存在,并且部分 Co 很可能替代 TiO<sub>2</sub>晶体中 Ti 的位置。Co 团簇的消失很可能是图 2 中样品饱和磁化强度显著下降的原因,而退火处理后的样品其铁磁性并未消失,我们认为很可能是 Co 替代 TiO<sub>2</sub>晶体中 Ti 的位置,使得晶体整体表现出铁磁性。通常情况下样品退火过程会使晶体中缺陷减少,但是 XRD 实验结果表明,TiO<sub>2</sub>晶体结构并未完全恢复,缺陷的影响仍然存在,因此晶体缺陷种类及缺陷数量的变化对样品磁性的影响目前尚不清楚,因此本课题还有很多工作需要进一步开展。

## 4 结论

根据文中的讨论,可以得到以下几个结论:(1) Co<sup>+</sup>离子注入单晶 TiO<sub>2</sub>制备的 TiO<sub>2</sub>:Co 样品具有室温铁磁性,且饱和磁化强度的大小与 Co<sup>+</sup>离子注量有关,另外样品经退火处理后其饱和磁化强度显著下降,下降的原因很可能是 Co 团簇的消失导致;(2)在 Co<sup>+</sup>离子注入单晶 TiO<sub>2</sub>样品中形成 Co 团簇与 Co<sup>+</sup>离子注量大小有关,我们确信 Co<sup>+</sup>离子注量存在着某个阈值;(3)Co<sup>+</sup>离子注量为  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>的样品,在退火之前 Co 元素主要以 Co 团簇的形式存在,退火之后 Co 团簇扩散,Co 元素以氧化态形式存在,并且部分 Co 很可能替代 TiO<sub>2</sub>晶体中 Ti 的位置,Co 替代 TiO<sub>2</sub>晶体中 Ti 的位置,使得退火处理后的样品整体表现出铁磁性。

**致谢** 实验开展得到上海光源的支持,在此致以真诚的感谢。

## 参考文献 (References):

- [1] GARY A. *Science*, 1998, **282** (27): 1660.
- [2] WOLF S A, AWSCHALOM D D, BUHRMAN R A, *et al.* *Science*, 2001, **294**(5546): 1488.
- [3] YOUNG D K, JOHNSTON-HALPERIN E, AWSCHALOM D D, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(9): 1598.
- [4] GRANT F A. *Reviews of Modern Physics*, 1959, **31**(3): 646.
- [5] LUO Jie, SUN Yongmei, HOU Mingdong, *et al.* *Nuclear Physics Review*, 2011, **28**(3): 71 (in Chinese). (罗捷, 孙友梅, 侯明东, 等. *原子核物理评论*, 2011, **28**(3): 71.)
- [6] DIETL T, OHNO H, MATSUKURA F, *et al.* *Science*, 2000, **287**(5455): 1019.
- [7] SELVARAJ V, NAOKI O, ISAO S, *et al.* *J Appl Phys*, 2007, **102**(1): 014905-1.
- [8] BALLY A R, KOROBENIKOVA E N, SCHMID P E, *et al.* *Journal of Physics D*, 1998, **31**(10): 1149.
- [9] MATSUMOTO Y, MURAKAMI M, SHONO T, *et al.* *Science*, 2001, **291**: 854.
- [10] MURAKAMI M, MATSUMOTO Y, TETSUYA H, *et al.* *J Appl Phys*, 2004, **95**: 5330.
- [11] SHUTTHANANDAN V, THEVUTHASAN S, HEALD S M, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2004, **84**: 4466.
- [12] KIM J Y, PARK J H, PARK B G, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2003, **90**(1): 017401-1.
- [13] WEI Xiaohui, SKOMSKI R, SELLMYER D J. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2009, **45**(10): 4089.
- [14] LI Tianjing, GAO Xingxin, LI Gongping, *et al.* *Nuclear Physics Review*, 2009, **26**(3): 238 (in Chinese). (李天晶, 高行新, 李公平, 等. *原子核物理评论*, 2009, **26**(3): 238.)
- [15] WEI Shiqiang, SUN Zhihu, PAN Zhiyun, *et al.* *Journal of University of Science and Technology of China*, 2007, **37**(4/5): 426(in Chinese). (韦世强, 孙治湖, 潘志云, 等. *中国科学技术大学学报*, 2007, **37**(4/5): 426.)
- [16] PAUL M B, DOUGLAS B H. *Chem Rev*, 2001, **101**: 1809.
- [17] REHR J J, AIBERS R C. *Rev Mod Phys*, 2000, **72**: 621.
- [18] ZIEGLER J F, ZIEGLER M D, BIRSACK J P. *The Stopping and Range of Ions in Solids 2008[M]*. New York: Pergamon Press, 2009, 25-31.
- [19] LI Tianjing, LI Gongping, Ma Junping, *et al.* *Acta Phys Sin*, 2011, **60**(11)116102-1-5(in Chinese). (李天晶, 李公平, 马俊平, 等. *物理学报*, 2011, **60**(11)116102-1-5.)

# The Structural, Ferromagnetic Properties of Single-crystal TiO<sub>2</sub> Implanted with Co Ions

ZHONG Huo-ping<sup>1</sup>, LI Gong-ping<sup>1, 2</sup>, XU Nan-nan<sup>1</sup>, LI Tian-jing<sup>1</sup>,

GONG Heng-feng<sup>1</sup>, CHEN Jing-sheng<sup>3</sup>

*(1. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;*

*2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China;*

*3. Department of Materials Science and Engineering, National University of Singapore, Singapore 117608, Singapore)*

**Abstract:** At room temperature, monocrystalline plates of rutile (TiO<sub>2</sub>) were implanted with cobalt ions of an energy of 80 keV to fluences of  $1 \times 10^{16}$  and  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> respectively. The  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> Co-implanted samples were annealed in nitrogen at 900 °C for 30 min. The magnetic properties of Co-implanted samples were measured with a superconducting quantum interference device magnetometer (SQUID) at room temperature. Furthermore, the X-ray diffraction (XRD) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) were applied to investigate the structural and compositional properties of Co-implanted samples. The magnetic measurements of samples showed that the size of the saturation magnetization of the Co-implanted samples were related to the fluence of ions, and the saturation magnetization of the sample after annealed decreased significantly. The EXAFS measurements showed the presence of cobalt metallic clusters in the sample implanted to ion fluence of  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. The Co metallic clusters disappeared in the sample after annealed, and resulted in the oxidized Co, which is presumed to substitute into the Ti site. The formation of Co clusters or not was determined by the ion fluence. The relation between ferromagnetic behavior and microscopic structure of the Co-implanted samples is discussed.

**Key words:** DMSs; single-crystal TiO<sub>2</sub>; ferromagnetism; ion implantation; EXAFS

---

**Received date:** 28 Mar. 2012; **Revised date:** 9 Apr. 2012

**Foundation item:** Open Project of Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University (LZUMMM2010012); State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University(KF0901)

**Corresponding author:** LI Gong-ping, E-mail: ligp@lzu.edu.cn