

溶剂热制备铬掺杂硫化锌和硫化镉纳米结构和磁性能

张珠峰 任银拴

Preparation and magnetic properties of chromium doped zinc sulfide and cadmium sulfide nanostructures by solvothermal method

Zhang Zhu-Feng Ren Yin-Shuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 137103 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201963

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201963>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

非掺杂锐钛矿相TiO₂铁磁性的第一性原理研究

Ferromagnetism of undoped anatase TiO₂ based on the first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056101>

钆掺杂对0.7BiFe_{0.95}Ga_{0.05}O₃-0.3BaTiO₃陶瓷的结构、介电性能和多铁性能的影响

Effect of Gd doping on the structure, dielectric and multiferroic properties of 0.7BiFe_{0.95}Ga_{0.05}O₃-0.3BaTiO₃ ceramics

物理学报. 2020, 69(10): 107701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200175>

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO₂磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO₂

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

系列CoMnZnZ四元Heusler化合物的结构和半金属铁磁性

Structure and half-metallic ferromagnetism of quaternary Heusler compounds CoMnZnZ

物理学报. 2019, 68(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190207>

Ag-Cr共掺LiZnP新型稀磁半导体的光电性质

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报. 2018, 67(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

溶剂热制备铬掺杂硫化锌和硫化 纳米结构和磁性能*

张珠峰¹⁾ 任银拴^{2)†}

1) (重庆邮电大学移通学院, 重庆 401520)

2) (黔南民族师范学院物理与电子学院, 都匀 558000)

(2020 年 11 月 20 日收到; 2021 年 2 月 10 日收到修改稿)

以乙醇胺和乙二醇为混合溶剂, 通过简单溶剂热法, 用 S, ZnO 和 CdO 为源, 成功制备了不同量 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 半导体纳米结构. X-射线衍射测试表明, 纳米结构 ZnS 和 CdS 具有纤锌矿结构. 扫描电子显微镜给出了不同铬含量的 ZnS 和 CdS 的形貌. 用电子能量散射谱观察到产物的成分为 Cr, Zn, Cd 和 S. 振动样品磁强计测量表明, Cr 掺杂的 ZnS 在室温下表现出铁磁性, 而未掺杂的 ZnS 在室温下表现出抗磁性. 掺杂的 ZnS 纳米片 (Cr 原子百分比为 4.31% 和 7.25%) 饱和磁化 M_s 分别为 2.314×10^{-3} 和 5.683×10^{-3} emu/g ($1 \text{ emu/g} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$), 矫顽力 H_c 为 54.721, 和 88.441 Oe ($1 \text{ Oe} = \frac{10^3}{4\pi} \text{ A/m}$). 未掺杂 CdS 的铁磁性很弱, 而 Cr 掺杂 CdS 的铁磁性较强. CdS 纳米片 (Cr 原子百分比分别为 0, 1.84% 和 2.12%) 的饱和磁化 M_s 分别为 0.854×10^{-3} , 2.351×10^{-3} 和 7.525×10^{-3} emu/g, 矫顽力 H_c 为 74.631, 114.372 和 64.349 Oe. 实验结果表明, 在室温下, Cr 掺杂 ZnS 具有铁磁性, 这与第一性原理计算的 Cr 掺杂 ZnS 的铁磁性结果一致. Cr 掺杂 CdS 的铁磁性起源与 CdS 晶格中 Cr 的掺杂有关.

关键词: ZnS, CdS, Cr, 铁磁性

PACS: 71.55.Gs, 75.50.Pp, 75.50.Gg, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.70.20201963

1 引言

半导体纳米晶体, 特别是 ZnS/CdS 核/壳纳米晶, 已广泛应用于照明和显示领域、激光、太阳能浓度、光催化、光电探测器、光学信息存储和生物成像^[1-3]. 对 ZnS/CdS 纳米异质结构和电子性质进行研究, 可用于控制光的偏振, 热稳定性, 光催化活性^[4]. 由于 ZnS 和 CdS 半导体的量子效应, 导致其具有新颖的光学和电子特性, 从而受到广泛的关注^[5]. 这些半导体在发光二极管、光电器件、光催

化、太阳能电池、电荷存储器、激光器、发光纳米复合材料和医疗诊断试剂等领域具有潜在的应用价值^[6], 人们采用反胶束体系合成不同的纳米结构^[7]. 然而, 硫醇结合可以钝化硫化物颗粒表面上的硫空位, 并改变它们的表面性质. 此外, 科研工作者采用不同的方法合成 ZnS 和 CdS 纳米结构, 例如在聚合物中嵌入分子筛并防止有机位点沉淀^[8]. Purusothaman 等^[9]用密度泛函理论 (DFT) 计算能带 CdS 和 ZnS, 此外, 他们还研究了温度对沉积在玻璃基板上的 CdS 纳米结构和光学性质的影响. 近年来, 科研工作者已经合成和表征各种半导

* 贵州省科技厅 (批准号: 黔科基础 [2020]1Y208)、贵州省教育厅 (批准号: 黔合 KY 字 [2020]208)、黔南民族师范学院校级项目 (批准号: 2018XJG0530, QNSY2018002) 和重庆邮电大学移通学院高等教育教学改革研究项目 (批准号: YTJG2019050) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renyinsuan319@163.com

体核-壳纳米结构, 例如 CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdS/ZnS, CdS/ZnS/SiO₂ 等^[10], 制备这些核/壳纳米晶、纳米异质结是为了能产生新颖的光电性能, 但是, 这些纳米材料没有铁磁性, 有些掺杂的纳米材料能产生铁磁性, 主要集中在 Fe, Co, Ni 这些元素上^[11,12], Fe, Co, Ni 本身是磁性元素, 即使能使纳米材料产生铁磁性, 也不足为奇, 并且方法一般较复杂. 然而, 用溶剂热法制备纳米材料, 方法简单, 成本低下, 有关溶剂热法合成 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米结构的报道却很少. 有关 Cr 掺杂的 ZnS 和 CdS 纳米结构能在室温下产生铁磁性的报道少之又少, 并且 Cr 是非磁性元素, Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米结构能在室温下产生铁磁性, 有重要的应用价值, 对铁磁性产生的来源, 目前还在研究中.

本文用溶剂热法制备出 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米结构, 研究了结构、形貌、化学成分以及室温铁磁性. 当 Cr 的含量达到原子百分比为 7.25% 或 4.31% 时, Cr 掺杂花状 ZnS 垂直堆叠, 厚度为 220—290 nm. 不同 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米结构表现出室温铁磁性, 而纯 ZnS 纳米结构表现出明显的抗磁性. Cr 掺杂 ZnS (Cr 原子百分比为 4.31%, 7.25%) 和 CdS (Cr 原子百分比为 1.84%, 2.12%) 的饱和磁化强度 M_s 分别为 2.314×10^{-3} , 5.683×10^{-3} , 2.351×10^{-3} 和 7.525×10^{-3} emu/g ($1 \text{ emu/g} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$). Cr 掺杂的 ZnS 和 CdS 纳米结构的铁磁性起源与掺杂产生的结构缺陷有关.

2 实验

2.1 试剂与样品制备

实验中使用的化学试剂是分析纯试剂, 无需进一步提纯即可使用, 使用的有机溶液为乙醇胺 (EA) 和乙二胺 (EN). 本实验在前期实验基础

上, 不断优化实验参数. 典型的实验步骤如下: 为了合成不同 Cr 掺杂量的纤锌矿 ZnS 纳米片, 将 1 mmol 氧化锌 (ZnO) 和 1 mmol 硫粉 (S) 溶解在 10 mL 乙二胺和 20 mL 乙醇胺的混合溶剂中, 向混合溶剂内加入 0.025 mmol 草酸, 将混合物磁力搅拌 10 min 后, 再向混合物中加入 0.250 mmol 六水氯化铬 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 将混合物搅拌 15 min, 然后转移到 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 继续搅拌 15 min. 密封后, 在 30 min 内, 将高压釜加热到 200 °C 并在该温度下保持 24 h, 最后自然冷却至室温. 收集沉淀物, 用无水乙醇和去离子水洗涤数次, 在 60 °C 下, 真空箱中干燥 6 h. 用类似的合成方法制备其他样品, 将制备的样品分别记录为样品 A—样品 F, 如表 1 所列.

2.2 性能测试

样品的晶体结构和化学成分用 X-射线衍射 (XRD) (Mac Science M18XHF22-SRA, Cu K α 靶, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 表征; 样品的形貌由扫描电子显微镜 (SEM) (Philips XL-30) 表征; 通过电子能量散射谱 (EDS) 测量样品的化学组成, 通过振动样品磁强计 (VSM, Lake 7400) 表征样品的磁性能.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

通过 XRD 方法分析晶体结构和化学组成, 图 1 是 Cr 掺杂 ZnS 纳米片的 XRD 图谱, 三条曲线分别对应样本 A (Cr 原子百分比为 4.31%, a); 样本 B (Cr 原子百分比为 7.25%, b); 样本 E (Cr 原子百分比为 0.00%, e). 图 2 是 Cr 掺杂 CdS 纳米片的 XRD 图谱, 三条曲线分别对应样本 C (Cr 原子百分比为 1.84%, c); 样本 D (Cr 原子百分比为 2.12%,

表 1 制备样品 (A—F) 的反应条件 (所有实验在 200 °C 下反应 24 h)
Table 1. Reaction conditions of the prepared products (All experiments are carried out 200 °C for 24 h).

Sample	Compsition of solvent/mL	Sulfur, zinc and cadmium source/mmol	Chromic chloride hexahydrate/mmol	Concentration of oxalic acid/mmol
A	10 EN + 20 EA	1 S + 1 ZnO	0.250	0.025
B	20 EN + 10 EA	1 S + 1 ZnO	0.500	0.025
E	15 EN + 15 EA	1 S + 1 ZnO	0	0.025
C	10 EN + 20 EA	1 S + 1 CdO	0.250	0.025
D	20 EN + 10 EA	1 S + 1 CdO	0.500	0.025
F	15 EN + 15 EA	1 S + 1 CdO	0	0.025

d); 样本 F (Cr 原子百分比为 0.00%, f). Cr 掺杂 ZnS 的衍射峰位 2θ 是 27.91° , 32.72° , 47.43° , 56.98° , 58.76° , 68.87° 和 76.90° , 与 (111), (200), (220), (311), (222), (400) 和 (331) 六方纤锌矿 ZnS 晶面对应, 这与 [PDF 65-16917 (ICCD, 2002), $a = 0.3820$ nm, $c = 0.6257$ nm] 相一致. Cr 掺杂 CdS 的衍射峰位 2θ 是 24.70° , 26.32° , 28.55° , 37.14° , 43.66° , 48.28° , 52.23° 和 54.60° , 与 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 和 (201) 六方纤锌矿 CdS 的晶面对应, 这与 [PDF 41-1049 (ICCD, 2002), $a = 0.4150$ nm, $c = 0.6750$ nm] 相一致. 图 1 和图 2 中未发现 Cr_2S_3 或任何其他第二相, 这表明 Cr^{3+} 在一定程度上掺入到 ZnS 和 CdS

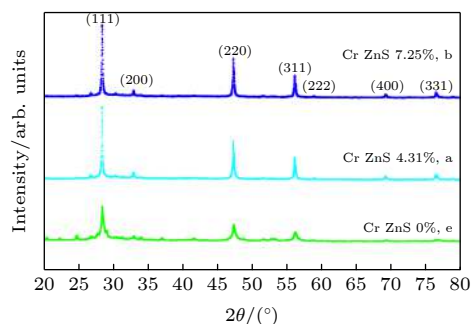


图 1 Cr 掺杂 ZnS 纳米片的 XRD 图谱, 三条曲线分别对应样本 A (Cr 原子百分比为 4.31%, a), 样本 B (Cr 原子百分比为 7.25%, b) 和样本 E (Cr 原子百分比为 0.00%, e)

Fig. 1. Some of the powder XRD patterns of Cr-doped ZnS nanosheets. Three curves correspond to sample A (atomic percentages of Cr is 4.31%, a), sample B (atomic percentages of Cr is 7.25%, b), sample E (atomic percentages of Cr is 0%, e), respectively.

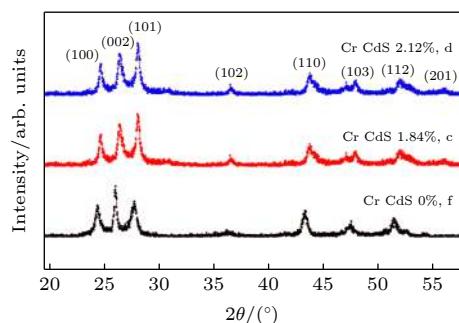


图 2 Cr 掺杂 CdS 纳米片的 XRD 图谱, 三条曲线分别对应样本 C (Cr 原子百分比为 1.84%, c), 样本 D (Cr 原子百分比为 2.12%, d) 和样本 F (Cr 原子百分比为 0.00%, f)

Fig. 2. Some of the powder XRD patterns of the Cr-doped CdS nanosheets. Three curves correspond to sample C (atomic percentages of Cr is 1.84%, c), sample D (atomic percentages of Cr is 2.12%, d) and sample F (atomic percentages of Cr is 0.00%, f), respectively.

晶格中. 如图 1 所示, 在仪器分辨范围内, Cr 掺杂 ZnS 的 (111) 峰位置相对于纯 ZnS 的 (111) 峰位置稍微向低角度移动了 0.2° , 这证实了 Cr^{3+} 掺入 ZnS 晶格中, 而 Cr 掺杂 CdS 的 (100) 峰值位置相对于未掺杂的 CdS 的 (100) 稍微向高角度移 0.3° , 如图 2 所示. Cr 掺杂 ZnS 的 (111) 特征峰峰强度和峰宽均增大, 表明纳米结构在生长. 众所周知, 晶格发生变化, 是由于半径为 Cr^{3+} ($R_{\text{Cr}} = 0.0890$ nm) 的离子, 有效取代半径为 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} ($R_{\text{Zn}} = 0.0740$ nm, $R_{\text{Cd}} = 0.0970$ nm) 的离子效应产生的. 根据布拉格衍射公式 ($2d\sin\theta = k\lambda$) 可以证实有少量 Cr 掺入 ZnS 和 CdS 晶格中.

3.2 形貌分析

图 3(a), 图 3(b) 和图 3(e) 给出了 Cr 掺杂 ZnS 的 SEM 图案, 掺杂 Cr 的原子百分比分别为 4.31%, 7.25%, 0. 图 3(c), 图 3(d) 和图 3(f) 给出了 Cr 掺杂 CdS 的 SEM 图案, 掺杂 Cr 的原子百分比分别为 1.84%, 2.12%, 0. Cr 掺杂 ZnS 的形貌主要由高产量的纳米片组成, 通过对比 Cr 掺杂 ZnS 纳米片 (图 3(a), 图 3(b) 和图 3(e)) 的样品, 可以看出纳米片的形貌取决于 Cr 掺杂量的多少. 当 Cr 含量的原子百分比为 4.31% 或 7.25% 时, Cr 掺杂 ZnS 纳米片像花状一样, 垂直堆叠, 厚度约为 210—290 nm, 未掺杂 ZnS 的形貌由相对较厚的纳米片组成. Cr 掺杂 CdS 的形貌主要是纳米片, 通过比较 Cr 掺杂 CdS 纳米片 (图 3(c), 图 3(d) 和图 3(f)) 的样品, 可以看出纳米片的形貌与 Cr 掺杂量多少无关, 不同 Cr 掺杂 CdS 的形貌由厚度约为 120—190 nm 的雪花状纳米片组成. ZnS 具有与 ZnO 相同的六方纤锌矿晶体结构. Kumar 等 [13] 和 Cheng 等 [14] 报道, 用 Cr 掺杂 ZnO 纳米晶体时, 使得形态从一维 (1D) NPC 向二维 (2D) NS 急剧演变, 值得注意的是, 在未掺杂和 Cr 掺杂 ZnO 纳米晶体生长期间, 所有成核和沉淀条件是相同的. 因此, 1D 到 2D 纳米晶体的形貌转变不是沉淀和成核条件的结果, 而是掺杂剂 Cr^{3+} 阳离子作用的结果. 掺杂 Y^{3+} 离子导致 ZnO 从 1D ZnO 纳米棒到 2D ZnO 纳米片的类似形态演变 [15]. 将 Cr^{3+} 离子 (源于 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 引入溶液中, 形成 CrO_2^- 阴离子单元掺杂剂. 可能的形成路线可表示为: $\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_2^-$. 在 [001] 面上, CrO_2^- 的阴离子单元掺杂剂与正电 Zn^{2+} 金属离子中和, 从而抑制 [001] 方向生长. 在上述分析的基础上, 提出了混合

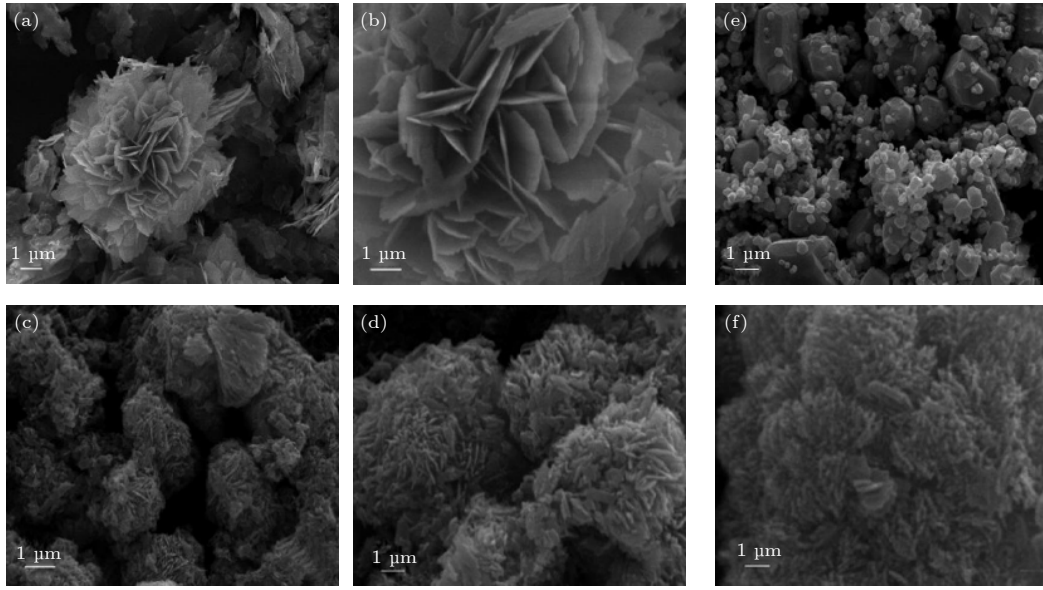
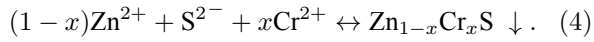
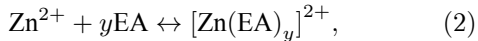
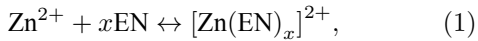


图 3 (a), (b), (e) Cr 掺杂 ZnS 纳米片的 SEM 图案; (c), (d), (f) Cr 掺杂 CdS 纳米片的 SEM 图案, 掺杂 Cr 的原子百分比分别为 (a) 4.31%, (b) 7.25%, (e) 0, (c) 1.84%, (d) 2.12%, (f) = 0

Fig. 3. (a), (b), (e) The SEM patterns of the Cr-doped ZnS nanosheets; (c), (d), (f) the SEM patterns of the Cr-doped CdS nanosheets. The atomic percentages of Cr doping are (a) 4.31%, (b) 7.25%, (e) 0, (c) 1.84%, (d) 2.12%, (f) 0, respectively.

溶剂中 Cr 掺杂 ZnS 生长过程可能形成机理如下:



在溶剂热过程之前, 混合溶液作用下的 Zn 源主要以 $[\text{Zn}(\text{EN})_x]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{EA})_y]^{2+}$ 离子形式存在, 其余 Zn 源以 Zn^{2+} 离子形式存在 (反应 (1) 和 (2)), 这有助于控制反应混合物中 Zn^{2+} 的浓度. 当混合溶液被加热时, S 缓慢而均匀地分解形成 S^{2-} 离子 (反应 (3)). 在下一步中, S^{2-} 离子将与 Zn^{2+} 离子和 Cr^{3+} 离子反应形成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, 如反应 (4) 中所示. 当 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ 浓度达到过饱和时, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ 晶核按照 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ 晶体的生长习性形成和生长. 同样, Cr 掺杂 CdS 具有相似的过程. 晶核沿 [001] 方向的生长受到限制, 导致有效的横向生长, 这导致形成 2D Cr 掺杂的 ZnS-NS. 用纳米片组装的三维 (3D) 分层花状 Cr-ZnS 产品与未掺杂 ZnS 纳米棒的形貌完全不同, 并且这种变化可能导致 2D NS 与 1D NPC 相比, 产生许多新特征和新性能.

3.3 化学成分分析

图 4(a) 和图 4(b) 给出了 Cr 掺杂 ZnS 的 EDS

图, 表明合成的产物由 Cr, Zn 和 S 组成. 图 4(c) 和图 4(d) 给出了 Cr 掺杂 CdS 的 EDS 图, 结果表明, 合成产物由 Cr, Cd 和 S 组成. 在系统中, 采集的谱是点分析, 探测到 Cr 的存在, 这证明 Cr^{3+} 离子掺入 ZnS 和 CdS 晶格中. 基于 EDS 的测量和计算, Cr 掺杂 ZnS 纳米片中 Cr 含量的原子百分比分别为 4.31% 和 7.25%, 计算 Cr 掺杂 CdS 纳米片中 Cr 的含量, 原子百分比分别为 1.84% 和 2.12%. 准确可靠地测定 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 的电学性能和表面应变, 对于预测其在纳米电子和光学器件中的潜在应用具有重要意义. 同时, 纳米晶体的体积变化是由应变张量的分量引起的. 考虑到 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 的纳米结构, 连续弹性理论 (CET) 允许半导体的界面应变如下 [16]:

$$\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\varphi} = \varepsilon = 3B_0^c \varepsilon_m / (3B_0^c + 4\mu_s), \quad (5)$$

其中 ε_{rr} , $\varepsilon_{\theta\theta}$ 和 $\varepsilon_{\varphi\varphi}$ 是纳米晶体坐标中的应变分量. ε_m 定义为纳米晶界面处的平均晶格百分比差异 [17],

$$\varepsilon_m = 2(a_s - a_c) / (a_s + a_c), \quad (6)$$

其中 a_s 和 a_c 分别是晶体 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 半导体的晶格常数; B_0^c 是 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 半导体的弹性模量; μ_s 是 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 半导体的剪切模量.

利用 $a(\varepsilon_m) = a_0(1 - \varepsilon_m)$ 计算受影响的应变物的晶格参数, 用 (6) 式计算核心区域中的应变.

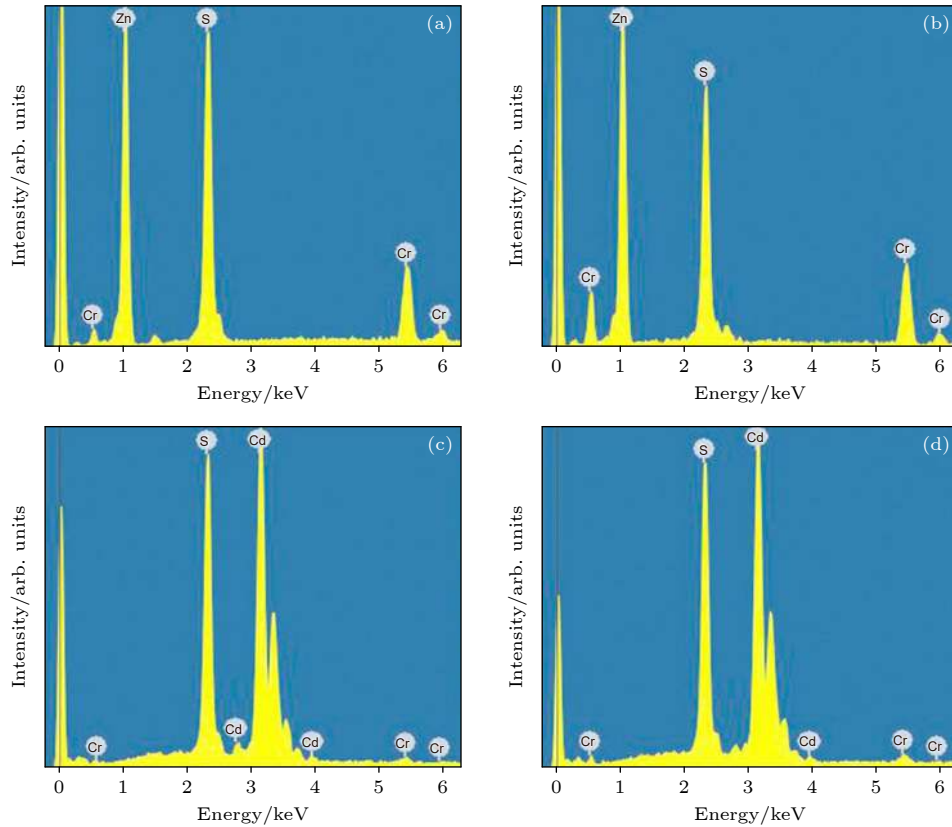


图 4 (a), (b) Cr 掺杂 ZnS 纳米片的 EDS 图; (c), (d) Cr 掺杂 CdS 纳米片的 EDS 图. 掺杂 Cr 的原子百分比分别为 (a) 4.31%, (b) 7.25%, (c) 1.84%, (d) 2.12%

Fig. 4. (a), (b) The EDS patterns of the Cr-doped ZnS nanosheets; (c), (d) the EDS patterns of the Cr-doped CdS nanosheets. The atomic percentages of Cr doping are (a) 4.31%, (b) 7.25%, (c) 1.84%, (d) 2.12%, respectively.

采用 VSM 方法测定室温下不同 Cr 含量的 ZnS 和 CdS 纳米片的磁性能.

3.4 磁性能分析

未掺杂 ZnS 纳米片表现出抗磁性, 如图 5 所示. 未掺杂 CdS 纳米片在室温下表现出弱的铁磁性, 如图 6 所示.

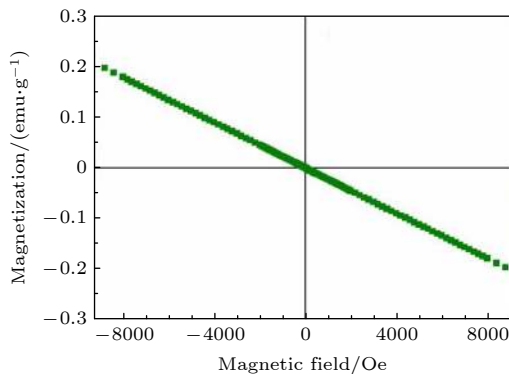


图 5 未掺杂 ZnS 纳米片在室温下的磁化强度和磁场强度 ($M-H$) 曲线

Fig. 5. $M-H$ curves of undoped ZnS nanosheets at room temperature.

然而, Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片具有明显的磁滞回线, 这充分表明 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片在室温下具有铁磁性, 如图 7 所示. Cr 掺杂 ZnS (Cr 原子百分比为 4.31% 和 7.25%) 纳米片的饱和磁化强度 (M_s) 分别为 2.314×10^{-3} 和 5.683×10^{-3} emu/g, 矫顽力 (H_c) 分别为 74.631, 114.372 和 64.349 Oe. Cr 掺杂 CdS (Cr 原子百分比为 0, 1.84% 和 2.12%) 纳米片的饱和磁化强度 (M_s) 分别为 0.854×10^{-3} , 2.351×10^{-3} 和 7.525×10^{-3} emu/g, 矫顽力 (H_c) 分别为 74.631, 114.372 和 64.349 Oe. 图 8 给出 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片的饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力 (H_c) 的直方图. 表 2 是 SEM, EDS 和 VSM 计算 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片的 Cr 含量、形貌、尺寸、磁性、矫顽力和饱和磁化强度.

随着 Cr 浓度的增加, Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片的饱和磁化强度也有所增加. Niwayama 等^[18]验证了 Cr 掺杂 ZnTe 纳米粒子的晶格常数和饱和磁化率随 Cr 浓度的增加呈线性增加, Haazen 等^[19]

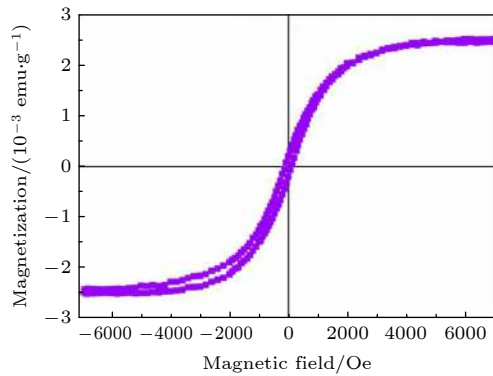


图 6 未掺杂 CdS 纳米片在室温下的磁化强度和磁场强度 (M - H) 曲线

Fig. 6. M - H curves of undoped CdS nanosheets at room temperature.

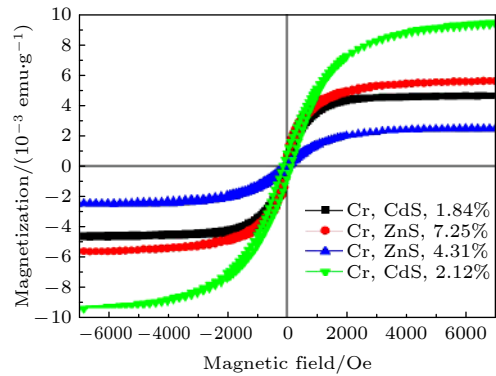


图 7 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片在室温下磁化强度和磁场强度 (M - H) 曲线

Fig. 7. M - H curves of Cr-doped ZnS and CdS nanosheets at room temperature.

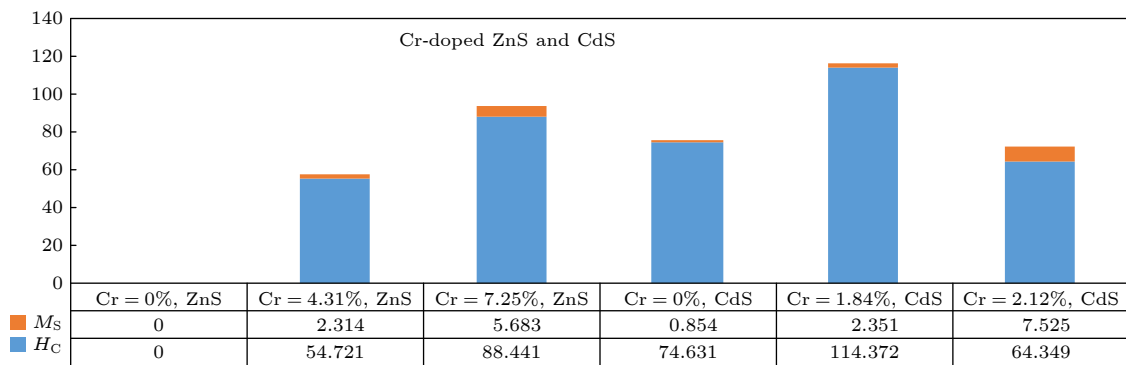


图 8 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 的饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力 (H_c) 的直方图

Fig. 8. Histogram of saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) of Cr-doped ZnS and CdS nanosheets.

表 2 SEM, EDS 和 VSM 计算 Cr 掺杂的 ZnS 和 CdS 纳米片的 Cr 含量、形貌、尺寸、磁性、矫顽力和饱和磁化强度图
Table 2. Measured chromium content, morphology, size, magnetic properties, coercivity and saturation magnetization of Cr doped ZnS and CdS nanosheets using SEM, EDS and VSM.

	Cr content/%	Morphologies	Size/nm	Magnetic properties	Coercivity/Oe	Saturation magnetization/ (10^{-3} emu·g $^{-1}$)
ZnS	0	Hexagonal flake	310—390	Diamagnetism	—	—
	4.31	flower-like sheet	210—290	Ferromagnetism	54.721	2.314
	7.25	Flower-like sheet	200—250	Ferromagnetism	88.441	5.683
CdS	0	Snowflake	110—160	Weak ferromagnetism	74.631	0.854
	1.84	Snowflake	100—170	strong ferromagnetism	114.372	2.351
	2.12	Snowflake	100—200	Strong ferromagnetism	64.349	7.525

和 Park 等^[20] 讨论了 Cr 掺杂 Bi_2Se_3 和 GaN 的铁磁性质的起源. Li 等^[21] 通过第一性原理计算了未掺杂 ZnS 为带隙为 3.150 eV 的非磁性半导体, Cr 掺杂 ZnS 具有室温铁磁性, 这与之后的实验结果完全一致, Cr 掺杂将少量杂质态引入 ZnS 的晶格区域内, 这种杂质态主要由 Cr 3d 态和 S 3p 态组成, 这两种态之间可以产生强杂化. 杂化意味着两个 Cr 原子之间的磁耦合是通过 S 原子之间的中介

连接耦合作用. 为了符合 Hund's rule 法则, S 3p 的状态应该是反铁磁的, 并且与两个相邻 Cr 原子的 3d 状态耦合, 导致两个 Cr 原子之间的低能量和铁磁耦合. 同时, Madhu 等^[22] 验证了室温下 CdS 纳米粒子的磁性测量结果, 当所有样品在 100—150 Oe 的矫顽力中表现出铁磁行为时, 较小颗粒的 CdS 表现出最大的磁化强度 (4×10^{-3} emu/g). Zhang 等^[23,24] 验证了 Cr 掺杂 CdS 纳米粒子的磁性测量

结果,并解释了饱和磁化强度 M_s 与晶格参数之间的线性关系. 晶格常数、Cr 掺杂浓度 ZnS 和 CdS 纳米片的铁磁行为机理尚不清楚,存在争议. 磁性原子的结构缺陷、磁性杂质的局部矩、磁性原子析出、磁相之间的交换作用,常被用来解释磁性的来源. Elavarthi 等^[25]研究表明,铁磁性起源中既没有硫空位,也没有镉空位,通过光致发光的研究表明,Cr 掺杂浓度的增加可以促进缺陷的形成,而磁性测量表明,Cr 掺杂浓度的增加可以增强材料的磁性能. 此外,观察到的铁磁行为是不能通过合成样品中金属团簇,或沉淀物的形成来解释的. 因为众所周知,Cr₂O₃ 的反铁磁性能可达到 307 K,但是,通过 XRD 和 EDS 测试,已经排除其他可能杂质相的存在. 在此基础上,我们认为在材料系统中观察到的铁磁性与 ZnS 和 CdS 晶格中的 Cr 掺杂有关. 假设磁化反转机制由热辅助相干自旋旋转控制,矫顽力 H_C 的温度依赖性可以通过 Sharrock's formula 拟合:

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{k_B T}{k_u V} \ln(f_0 t) \right)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (7)$$

其中, H_0 是零度矫顽力, f_0 是 10^{-10} Hz 的尝试频率, t 是测量时间, $t \approx 100$ s, V 是纳米片体积, k_B 是玻耳兹曼常数, T 是绝度温度, k_u 是各向异性能量密度,通过 (7) 式拟合,获得矫顽力 $H_C = 60$ — 100 Oe. 当然也可以追溯到最近出现的稀掺杂导电体系中磁相互作用的起源来研究铁磁性来源,最常用的方法是 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 型载流子介导的方法,自旋数和载流子数是自旋自由度和电荷自由度耦合的重要参数. 理论上,RKKY 相互作用可以用以下公式表示^[26,27]:

$$J \approx \frac{\sin(2K_F r) - 2K_F r \cos(2K_F r)}{(2K_F r)^4}, \quad (8)$$

其中 r 是自旋磁矩,约为 $n_s^{-1/3}$ (n_s 是由磁性杂质浓度 (x) 决定的局部矩密度),费米波数 K_F 约为 $n_c^{1/3}$ (n_c 是载流子密度,由施主杂质水平 (y) 决定). 由于 $n_s \gg n_c$, Weiss 平均场处理将导致铁磁 RKKY 相互作用,调频交换强度随着 n_c 增大到 n_s . 进一步研究 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片的电磁学性质,用下列公式估算了费米温度 T_F 和平均自由 λ ,在室温下,通过以下公式估计:

$$T_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_c)^{2/3}}{2m_e k_B}, \quad \lambda = \frac{\hbar (3\pi^2)^{1/3}}{n_c^{2/3} e^2 p},$$

其中 $\hbar = h/2\pi$, h 是普朗克常数, m_e 是电子质量, k_B 是玻耳兹曼常数, e 是电子电荷量, p 是压强, n_c 是载流子密度. 通过计算,具有 $T_F > 300$ K 的 Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片满足金属态判据,换句话说, $\lambda > 0.3$ nm,这与实验结果是一致的. 总之,研究铁磁性来源的理论较多,都存在很多争议,还在进一步研究中.

4 结 论

综上所述,采用混合溶剂热法成功合成了不同 Cr 掺杂量的 ZnS 和 CdS 纳米片. XRD 测试结果表明,Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片是纤锌矿结构. EDS 测试表明,有少量的 Cr 掺入到 ZnS 和 CdS 的晶格中. 在常温下,未掺杂 ZnS 为抗磁性,Cr 掺杂 ZnS 为铁磁性;未掺杂 CdS 为弱铁磁性,Cr 掺杂 CdS 为强铁磁性. 随着 Cr 掺杂量的增加,ZnS 和 CdS 饱和磁化强度也有所增加. 纳米材料中观察到铁磁性与 ZnS 和 CdS 晶格中 Cr 的掺入有关,Cr 掺杂 ZnS 和 CdS 纳米片的铁磁性质可能是由结构缺陷引起的.

参考文献

- [1] Xiang Q J, Cheng B, Yu J G 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 11350
- [2] Jin J, Yu J G, Guo D P, Cui C, Ho W K 2015 *Small* **11** 5262
- [3] Zhang J, Xu Q L, Qiao S Z, Yu J G 2013 *Chem. Sum. Chem. Full. Papers* **6** 2009
- [4] Diroll B T, Koschitzky A, Murray C B 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 85
- [5] Diroll B T, Murray C B 2014 *American Chem. Soc. Nano Lett.* **8** 6466
- [6] Zhong W W, Shen S J, He M, Wang D, Wang Z P, Lin Z P, Tu W G, Yu J G 2019 *Appl. Catal., B* **258** 117967
- [7] Hu Y, Hao X Q, Cui Z W, Zhou J, Chu S Q, Wang Y, Zou Z G 2020 *Appl. Catal., B* **260** 118131
- [8] Liu C H, Yu A F, Peng M Z, Song M, Liu W, Zhang Y, Zhai J Y 2016 *J. Mater. Chem. C* **120** 6971
- [9] Purusothaman Y, Alluri N R, Chandrasekhar A, Kim S J 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 415
- [10] Yang D C, Qiu Y, Wang T Y, Song W B, Wang Z Z, Xu J, Feng Q X, Zong Y, Sun X L 2016 *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **27** 6708
- [11] Junaid M, Imran M, Ikram M, Naz M, Aqeel M, Afzal H, Majeed H, Ali S 2019 *Appl. Nano Sci.* **18** 0933
- [12] Murugesan R, Sivakumar S, Karthik K, Anandan P, Haris M 2019 *Appl. Phys. A* **125** 281
- [13] Kumar B, Sinha N, Ray G, Godara S, Gupta M K 2014 *Mater. Res. Bull.* **59** 267
- [14] Cheng Y J, Brahma S, Liu C P, Huang J L 2017 *J. Alloys Compd.* **728** 1248

- [15] Sinha N, Goel S, Joseph A J, Yadav H, Batra K, Gupta M K, Kumar B 2018 *Ceram. Int.* **44** 8582
- [16] Shim Y, Mills M E, Borovikov V, Amar J G 2009 *Phys. Rev. E* **5** 1604
- [17] Elango M, Gopalakrishnan K, Vairam S, Thamilselvan M 2012 *J. Alloys Compd.* **538** 48
- [18] Niwayama Y, Kura H, Sato T, Takahashi M, Ogawa T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **92** 202502
- [19] Haazen P P, Laloe J B, Nummy T J, Swagten J M, Herrero P J, Heiman D, Moodera J S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 082404
- [20] Park S O, Lee H J, Cho Y C, Jeong S Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 22
- [21] Li Y F, Zhou Z, Jin P, Chen Y S, Zhang S B, Chen Z F 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 12099
- [22] Madhu C, Sundaresan A, Rao C N R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 201306
- [23] Zhang Z F, Li J, Jian J K, Wu R, Sun Y F, Wang S F, Ren Y S, Li J J 2013 *J. Cryst. Growth* **372** 39
- [24] Zhang Z F, Han L, Xie G Y, Liao Q L, Zhong B, Yu Y 2016 *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **27** 12490
- [25] Elavarthi P, Kumar A A, Murali G, Reddy D A, Gunasekhar K R 2016 *J. Alloys Compd.* **656** 510
- [26] Zhang S X, Ogale S B, Kundaliya D C, Fu L F, Browning N D, Dhar S, Ramadan W, Higgins J S, Greene R L, Venkatesan T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 012501
- [27] Ozaki N, Nishizawa N, Marcet S, Kuroda S, Eryu O, Takita K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 037201

Preparation and magnetic properties of chromium doped zinc sulfide and cadmium sulfide nanostructures by solvothermal method^{*}

Zhang Zhu-Feng¹⁾ Ren Yin-Shuan^{2)†}

1) (*College of Mobile Telecommunications, Chongqing University of Posts and Telecom, Chongqing 401520, China*)

2) (*School of Physics and Electronics, Qian Nan Normal College for Nationalities, Duyun 558000, China*)

(Received 20 November 2020; revised manuscript received 10 February 2021)

Abstract

With the continuous development of nanotechnology, people have higher and higher requirements for the performances of nanomaterials. In the past few decades, researchers have used various methods to prepare nanomaterials with different dopants, and studied their optical and electrical properties. Nanomaterials with ferromagnetic properties have a wide range of applications, and there have been many reports about the ferromagnetic properties of doped magnetic elements. However, there have been few reports about Cr-doped ZnS and CdS. In order to obtain Cr-doped ZnS and CdS nanosheets with room temperature ferromagnetism, in this paper, using ethanolamine (EA) and ethylenediamine (EN) as mixed solvents, ZnS and CdS semiconductor nanostructures doped with different amounts of chromium are successfully prepared in S, ZnO and CdO sources by simple solvent thermal method. The X-ray diffraction (XRD) measurements show that the ZnS and CdS nanostructure have a wurtzite structure. Scanning electron microscopy (SEM) images show the morphologies of ZnS and CdS with different chromium content. When the content of Cr is 4.31 at% or 7.25 at%, the thickness of Cr-doped ZnS nanosheets is about 210–290 nm, and the morphology of undoped ZnS is composed of sub-morphologies of relatively thick nanosheets. The morphologies of CdS doped with different amounts of Cr are composed of sub-morphologies of snowflake like nanosheets with thickness of about 120–190 nm. Energy dispersive spectrometer (EDS) is used to observe the product composed of Cr, Zn, Cd, and S. The EDS measurement and calculation of the Cr content in Cr-doped ZnS nanosheets are 4.31 at% and 7.25 at% respectively, and those of the Cr content in Cr-doped CdS nanosheets are 1.84 at% and 2.12 at%. The vibration sample magnetometer(VSM) measurements show that ZnS doped with chromium exhibits ferromagnetism at room temperature, while the undoped ZnS exhibits diamagnetism at room temperature. The values of saturation magnetization M_s of Cr-doped ZnS nanosheets with Cr = 4.31 at% and 7.25 at% are 2.314 and 5.683 (10^{-3} emu/g), and the coercivity values of H_c are 54.721 and 88.441 Oe, respectively. The ferromagnetism of pure CdS is weak, while that of Cr-doped CdS is enhanced at room temperature. The saturation magnetization M_s values of Cr-doped CdS nanosheets with Cr = 0, 1.84 at% and 2.12 at% are 0.854, 2.351 and 7.525 (10^{-3} emu/g), respectively, and the coercivity values of H_c are 74.631, 114.372 and 64.349 Oe, respectively. The values of saturation magnetization of ZnS and CdS increases with the Cr doping increasing. The ferromagnetism of Cr-doped ZnS at room temperature is confirmed by the experimental result, which is consistent with the ferromagnetism of Cr-doped ZnS calculated by the first principle. The origin of ferromagnetism of Cr-doped CdS is related to the doping of Cr in CdS lattice.

Keywords: ZnS, CdS, Cr, ferromagnetism

PACS: 71.55.Gs, 75.50.Pp, 75.50.Gg, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.70.20201963

^{*} Project supported by the Science and Technology Department of Guizhou Province, China (Grant No. [2020]1Y208), the Guizhou Provincial Department of Education Project, China (Grant No. KY[2020]208), the Project of Qiannan Normal College for Nationalities, China (Grant Nos. 2018XJG0530, QNSY2018002), and the Research Project of Teaching Reform in College of Mobile Telecommunications, Chongqing University of Posts and Telecom, China (Grant No. YTJG2019050).

[†] Corresponding author. E-mail: renyishuan319@163.com