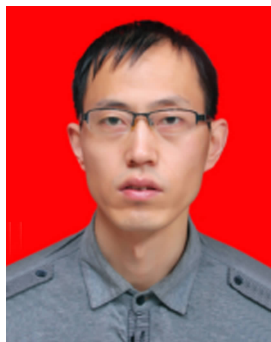


# Cr 掺杂 ZnS 纳米颗粒的铁磁性能

张珠峰<sup>1</sup>, 任银拴<sup>1,2</sup>, 韩璐<sup>1</sup>, 谢国亚<sup>1</sup>, 钟波<sup>1</sup>

(1. 重庆邮电大学 移通学院, 重庆 401520;

2. 黔南民族师范学院 物理与电子科学学院, 贵州 都匀 558000)



**摘 要:**以 ZnO、S 粉和六水氯化铬为原料 ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 乙二胺、乙醇胺为有机溶剂, 在 190 °C 下, 用溶剂热法成功地合成室温铁磁性铬掺杂 ZnS 纳米颗粒半导体。X-射线衍射仪测试表明, Cr 掺杂 ZnS 为纤锌矿结构。透射电镜表征不同 Cr 掺杂浓度 ZnS 的形貌为纳米颗粒, Cr 掺杂浓度为 5.27% 的 ZnS 纳米颗粒平均尺寸在 30 ~ 40 nm。电子能量散射谱表明产物由 Zn、S、Cr 元素组成。光致发光测试表明, Cr 掺杂 ZnS 相对未掺杂 ZnS 吸收带边向短波方向微小移动。振动样品磁强计测试表明未掺杂的 ZnS 为抗磁性, 而 Cr 掺 ZnS 为室温强铁磁性,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x = 0.0527$ ) 纳米颗粒的饱和磁化强度为 4.275 A/m。Cr 掺 ZnS 纳米颗粒具有室温铁磁性的实验结果与通过第一性原理预言 Cr 掺 ZnS 纳米片具有室温铁磁性相一致。Cr 掺杂 ZnS 纳米颗粒的铁磁性是稀磁半导体的固有属性。

**关键词:**硫化锌; 铬; 纳米颗粒; 铁磁性; 溶剂热

中图分类号: O 649.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-7167(2017)05-0036-04

## Ferromagnetic Properties of Cr-doped with ZnS Nanoparticles

ZHANG Zhufeng<sup>1</sup>, REN Yinshuan<sup>1,2</sup>, HAN Lu<sup>1</sup>, XIE Guoya<sup>1</sup>, ZHONG Bo<sup>1</sup>

(1. College of Mobile Telecommunications, Chongqing University of Posts and Telecommunications,

Chongqing 401520, China; 2. School of Physics and Electronics, Qiannan Normal College for

Nationalities, Duyun 558000, Guizhou, China)

**Abstract:** Cr-doped ZnS semiconductor nanoparticles of magnetic property was successfully prepared via a solvothermal reaction of ZnO and S with  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in mixed solvents of ethylenediamine and ethanolamine at 190 °C. X-ray diffraction (XRD) measurement demonstrated that the undoped and Cr-doped nanoparticles had a hexagonal structure. Transmission electron microscopy (TEM) images revealed that the morphologies of ZnS with different amounts of chromium consisted of nanoparticles. The average particle size of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x = 0.0527$ ) nanoparticles was in the range of 30-40 nm. This product, composed of Cr, Zn, and S, was observed by an energy dispersive spectrometer (EDS). The photoluminescence (PL) spectra of Cr doped ZnS nanoparticles showed that the absorption edge was slightly shifted towards the short wavelength compared with undoped ZnS. A vibrating sample magnetometer (VSM) showed that the Cr-doped ZnS nanoparticles exhibited increased ferromagnetism at room temperature, while the pure ZnS nanoparticles exhibited diamagnetism. The saturation magnetization of the  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x = 0.0527$ ) nanoparticles was 4.275 A/m. The experimental results confirmed that Cr-doped ZnS nanosheets exhibited ferromagnetism at room temperature, in good agreement with the ferromagnetic properties of Cr-doped ZnS that were predicted by first-principle computations. The origin of the ferromagnetism in the  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  nanoparticles is intrinsic to the DMS.

**Key words:** Zinc Sulfide (ZnS); Chromium (Cr); nanoparticles; ferromagnetism; solvothermal

收稿日期: 2016-09-01

基金项目: 贵州省教育厅项目(黔教合 KY 字[2015]471); 贵州省科技厅联合基金(黔科合 J 字 LKQS[2013]15 号); 黔南民族师范学院校级重点项目(qnsy201404); 贵州省教育厅创新团队项目(黔教合人才团队[2013]29)

作者简介: 张珠峰(1976-), 男, 重庆人, 硕士, 讲师, 研究方向: 半导体纳米材料。

Tel.: 15922723224; E-mail: zzf221@126.com

通信作者: 任银拴(1982-), 男, 陕西渭南人, 硕士, 讲师, 研究方向: 半导体光电材料。

Tel.: 18722861731; E-mail: renyinshuan318@163.com

## 0 引言

纳米结构半导体材料在光、电方面有特殊的性能,可以作为重要的光电材料和功能材料,具有潜在的应用价值,从而引起了很多研究者的关注<sup>[1]</sup>。ZnS作为重要的半导体材料,是直隙半导体,禁带宽度为3.2 eV,由于禁带宽度大,在很长一段时间内被认为是磷光体、光敏电阻、光学涂膜、光催化和传感器等方面的首先材料<sup>[2]</sup>。研究者已经合成了各种形貌的ZnS纳米结构,如纳米线、纳米球和纳米管等<sup>[3]</sup>,随着合成技术不断发展,研究者发现在半导体材料中掺杂,能提高半导体性能。Soni等<sup>[4]</sup>研究了Ni掺杂ZnS簇的光电性能;Yuan等<sup>[5]</sup>用ZnS和MnCl<sub>2</sub>为原料,在Si衬底以Cu为催化剂,用真空热蒸发的方法合成Mn掺杂ZnS纳米线;Liu等<sup>[6]</sup>用化学气相沉积法合成Mn掺杂ZnS一维纳米结构;Yanget等<sup>[7]</sup>用化学气相沉积法在Si衬底上合成Mn、Cu、Co掺杂ZnS一维纳米结构;Yanget等<sup>[8]</sup>研究了Cu掺杂ZnS纳米棒的相位变化和光性能;Cao等<sup>[9]</sup>用溶剂热法合成Mn掺杂ZnS纳米棒并研究了发光性能。在半导体材料ZnS中掺杂常有Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni和Cu等。

半导体材料中掺入过渡金属元素能产生磁性,这种磁性较弱,通常称为稀磁半导体。稀磁半导体材料在纳米自旋电子学、磁学、光电子和激光设备上都有广泛的应用<sup>[10]</sup>。

近年来,研究者对Cr掺CdS和Cr掺ZnS纳米体系的结构及磁性能进行研究。Zhang等<sup>[11]</sup>用溶剂热法合成了30 nm Cr掺杂CdS纳米颗粒,并研究了紫外吸收光谱和磁性能,未掺杂的CdS纳米颗粒为弱铁磁性,Cr掺杂后室温铁磁性急剧增强。Zhang等<sup>[12]</sup>用溶剂热法合成了Cr掺杂ZnS纳米片,晶体结构为六角形,并研究了磁性能,未掺杂的ZnS纳米片为抗磁性,掺杂后具有室温铁磁性能,分析了室温铁磁性来源,但是铁磁性较弱,纳米片形貌杂乱,对其光学性能没有报道。Li等<sup>[13-14]</sup>报道了ZnS是抗磁性半导体,通过第一性原理预言Cr掺杂ZnS纳米颗粒具有室温铁磁性。

本文用溶剂热法成功地合成了Cr掺杂ZnS纳米颗粒(30~40 nm),纳米颗粒具有优良的光性能,通过振动样品磁强计对Cr掺杂ZnS纳米颗粒进行了测试,ZnS纳米颗粒是抗磁性,而Cr掺杂ZnS纳米颗粒具有室温铁磁性,最大饱和磁化强度可达4.275 A/m,分析了产生铁磁根源,Cr掺杂ZnS纳米颗粒室温铁磁性是稀磁半导体本质属性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与样品制备

以高纯度ZnO、S粉和CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料,用溶

剂热法制备Cr掺杂ZnS纳米颗粒。实验过程如下:将(5 mmol)ZnO、(5 mmol)S粉分别和(0、0.50、0.75 mmol)六水氯化铬(CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)加入容量为100 mL盛有15 mL乙二胺的烧杯中,磁力搅拌15 min,得到一澄清溶液,再加入15 mL乙醇胺,继续磁力搅拌15 min,将混合溶液移入容量为40 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在190℃反应24 h,将所得乳白色沉淀抽滤,依次用无水乙醇和去离子水洗涤后,在60℃真空干燥箱中干燥6 h,取出自然冷却至室温,收集沉积物。

### 1.2 表征

样品的晶体结构用X射线衍射仪(XRD, Mac Scienc M18XHF22-SRA Cu Kα靶)表征;形貌分析利用日本Hitachi-600透射电镜(TEM)采集;利用电子能量散射谱(Philips XL-30, EDS)测量样品化学成分;样品的光学特性采用Hitachi F-4500荧光光谱仪对样品的光致发光(PL)测试(激发波长为250 nm);磁学性能采用美国振动样品磁强计(VSM)LDJ29600测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

由图1可见,所有衍射峰都可以标定为立方ZnS[JCPDS, Card No. 05-056 6,  $a = 5.406 2 \times 10^{-10}$ ] (111), (200), (220), (311), (222), (400)和(331)晶面,没有出现其他杂质衍射峰,如Cr、Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和ZnO,说明所得产物为纯相。从图2可以明显看出,Cr掺杂ZnS相对未掺杂ZnS,向低角度发生微小偏移,证明一定量Cr掺入ZnS晶格中,这与随后的电子能量散射谱(EDS)分析结果一致。由图3可知,在 $x = 0 \sim 5.27\%$ 范围内,随着Cr掺杂浓度增加,ZnS的晶格常数增加,这是由于较大离子替代较小离子产生替代效应的结果。一般情况下,掺杂有两种方式,一种是间隙式;另一种是替代式。从元素周期表可知,Zn<sup>2+</sup>半径0.074 nm,Cr<sup>3+</sup>半径0.078 nm,Cr<sup>3+</sup>替代了Zn<sup>2+</sup>后会增大晶胞的体积,晶格变大,由布拉格公式( $d = \frac{k\lambda}{2\sin\alpha}$ )(其中: $d$ 为晶面间距; $k$ 为衍射级次; $\lambda$ 为

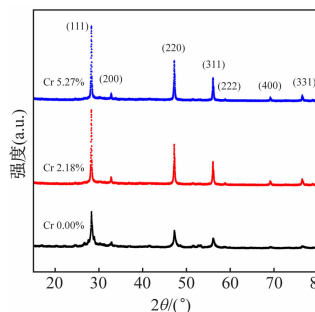


图1 Cr掺杂ZnS X-射线衍射图

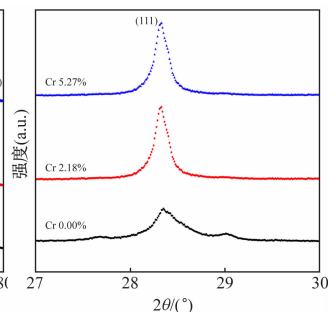


图2 Cr掺杂ZnS在(111)晶面放大的X-射线衍射图

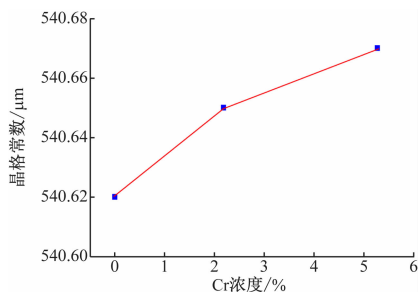


图3 ZnS 的晶格常数与 Cr 掺杂浓度

入射波长; $\alpha$  为衍射角)可以计算出掺杂后衍射峰向低角度偏移,这证明有一定量的  $\text{Cr}^{3+}$  掺入 ZnS 的晶格中。

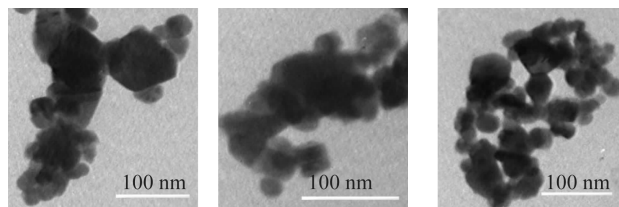
## 2.2 显微结构分析

从图 4 可以看出,样品全部为纳米颗粒,产量较大,未掺杂 ZnS 颗粒约为 70 ~ 80 nm, Cr 掺杂 2.18% ZnS 颗粒约为 50 ~ 60 nm, Cr 掺杂 5.27% ZnS 颗粒约为 30 ~ 40 nm。从以上结果可以得出, ZnS 纳米颗粒大小与 Cr 掺杂量有关,随着 Cr 掺杂量增加, ZnS 纳米颗粒尺寸在减小,

$$D_{hkl} = k\lambda / (\beta \cos \theta)$$

其中: $D_{hkl}$ 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径; $k$ 为

Scherrer 常数(通常为 0.89);  $\lambda$  为入射 X 射线波长(Cuka 波长为 0.154 06 nm, Cuka1 波长为 0.154 18 nm);  $\theta$  为布拉格衍射角( $^{\circ}$ );  $\beta$  为衍射峰的半高峰宽(rad)。可以估算出样品的晶粒粒径是 40 ~ 70 nm。

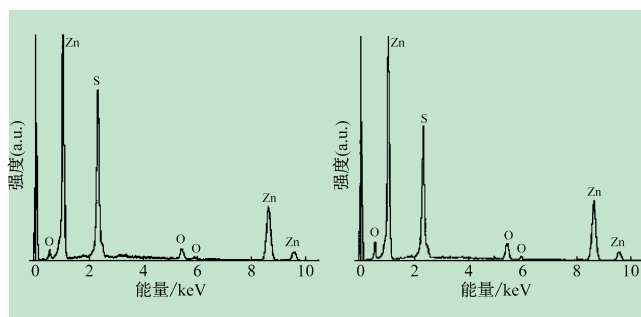
图4  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  纳米颗粒透射电子显微镜图

## 2.3 成分分析

表 1 是未掺杂和 Cr 掺杂 ZnS 纳米颗粒成分表。从图 5 可以看出,只有 Zn、S 和 Cr 3 种元素的衍射峰,没有出现其他元素衍射峰,这证明了 Cr 元素已经掺入 ZnS 中。通过计算,可以得到 Cr 在 ZnS 纳米颗粒中的原子含量分别为 2.18% 和 5.27%,这与前面的 XRD 检测结果相一致。

表 1 未掺杂和 Cr 掺杂 ZnS 纳米颗粒成分表

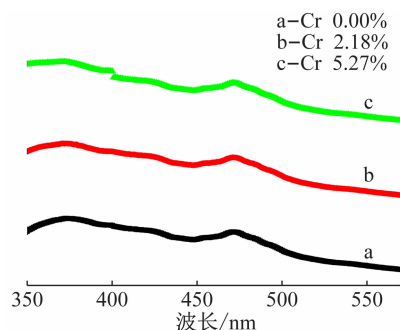
样品编号	ZnO/mmol	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{mmol}$	最初 ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ )/mol	最终 ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ )/mol	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ 掺杂成分比
a	5	0	1:0	1:0	ZnS
b	5	0.25	20:1	97.82:2.18	$\text{Zn}_{97.82}\text{Cr}_{0.218}\text{S}$
c	5	0.50	10:1	94.73:5.27	$\text{Zn}_{94.73}\text{Cr}_{0.527}\text{S}$

图5  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  纳米颗粒 EDS 图

## 2.4 光性能分析

从图 6 可以看出,未掺杂和掺杂 2.18%、5.27% 的  $\text{Cr}^{3+}$  时, ZnS 的发射峰由 475 nm 蓝移到 470 nm 处,在 ZnS 材料中, S 空位是深电子陷阱很容易从价带俘获电子而形成空位,同时留一个空穴在价带。因此 475 nm 的发射峰对应着施主能级和受主能级之间的复合。纯的 ZnS 在 475 nm 的发射峰可以认为是 S 空位缺陷发光,这与 Li 等<sup>[15]</sup>的结论相一致。根据 Henglein 经验公式:

$$2R = \frac{0.1}{0.1338 - 0.0002345\lambda_e}$$

图6  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  纳米颗粒光致发光谱图

其中: $\lambda_e$ 为入射波的波长; $R$ 为纳米颗粒半径(nm)。可以计算出 Cr 掺杂 ZnS 纳米颗粒直径约为 40 ~ 50 nm,该结果与 TEM 测试的结果相一致。

## 2.5 磁性能分析

在室温条件下,用振动样品磁强计(VSM)测试纳米颗粒的磁性,测试精度可达  $10^{-5}$  A/m。未掺杂 ZnS 展现出抗磁性,而 Cr 杂 ZnS 纳米颗粒有明显的磁滞回线,说明 Cr 杂 ZnS 纳米颗粒具有室温铁磁性。Cr 杂量为 2.18% 和 5.27% 时,纳米颗粒的饱和磁化强度分别为 1.624 3 和 4.275 A/m,矫顽力分别为 7.89 和 4.44 kA/m(见图 7)。

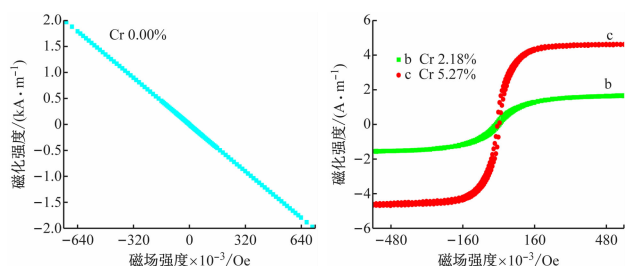
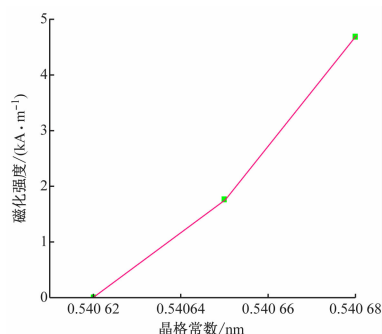
图7  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  纳米颗粒  $M-H$  曲线

图8 Cr掺杂ZnS磁化强度与晶格常数图

从图8可以看出,随着晶格常数的增大磁化强度也在增大,说明了Cr原子掺入ZnS晶格。

对于Cr掺杂ZnS纳米颗粒铁磁性来源,首先排除了样品的磁性来源于单质Cr的团藏,因为Cr本身是抗磁的,XRD谱图上未观察到任何与Cr相关的化合物如 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 存在,所以可以排除Cr掺杂ZnS纳米颗粒磁性来源于与Cr相关的磁杂相。晶体缺陷,双交换机制用来解释铁磁性的来源,Elavarthi等认为,铁磁性来源不是Cd缺陷和S缺陷,而铁磁性来源与Cr置换了CdS晶格有关。

Li等<sup>[13]</sup>理论上预言了Cr掺杂ZnS纳米颗粒具有室温铁磁性,用第一性原理解释了铁磁性的来源,未掺杂ZnS是抗磁性半导体,带隙宽度3.150 eV。Cr掺入ZnS产生很多杂质态,这些杂质态主要为 $\text{Cr } 3d^5 4s^1$ 和 $\text{S } 3s^2 3p^4$ 态, $\text{Cr } 3d^5 4s^1$ 和 $\text{S } 3s^2 3p^4$ 态形成很强的杂化,2个Cr原子通过1个S原子间接形成相互作用,2个Cr原子通过1个S原子耦合形成耦合磁性,根据Hund法则,处在3d态的2个相邻的Cr原子与处在3p态的S原子形成反铁磁耦合,从而产生2个Cr原子间低能量的铁磁耦合,根据以上的分析,Cr掺杂ZnS的铁磁性来源是双交换机制,因此Cr掺杂ZnS纳米颗粒的铁磁性是稀磁半导体的固有属性。

### 3 结论

本文用溶剂热法,以 $\text{ZnO}$ 、S粉和六水氯化铬为原料( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、乙二醇、乙醇胺为有机溶剂,成功地合成Cr掺杂ZnS纳米颗粒。通过XRD表征Cr掺杂ZnS纳米颗粒相对未掺杂ZnS衍射峰向低角度偏

移。TEM表征时样品是颗粒状,约30~40 nm。通过EDS测试得知Cr:Zn原子比可达到5.27%。通过VSM测试表明 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ 纳米颗粒在室温为铁磁性,最大饱和磁化强度可达4.275 A/m,矫顽力4.44 kA/m。Cr掺杂ZnS纳米颗粒的室温铁磁性是稀磁半导体的固有属性。

### 参考文献 (References):

- [1] Zhang H, Yang D R, Ma X Y, *et al.* Some critical factors in the synthesis of CdS nanorods by hydrothermal process [J]. *Material Letters*, 2005, 59: 3037-3041.
- [2] Jiang D X, Cao L X, Su G, *et al.* Synthesis and photo luminescence of water-soluble Mn ZnS[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 9330-9335.
- [3] Yin L W, Bando Y, Zhan J H, *et al.* Self-assembled highly faceted wurtzite-type ZnS single-crystalline nanotubes with hexagonal cross-sections [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 1972-1975.
- [4] Soni H, Chawda M, Bodas D, *et al.* Electrical and optical characteristics of Ni doped ZnS clusters [J]. *Materials Letters*, 2009, 63: 767-769.
- [5] Yuan H J, Yan X Q, Zhang Z X, *et al.* Synthesis optical and magnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  nanowires grown by thermal evaporation [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 271: 403-408.
- [6] Lin J Z, Yan P X, Yue G H, *et al.* Synthesis of doped ZnS one-dimensional nanostructures via chemical vapor deposition [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 3471-3476.
- [7] Yang W Q, Dai L, You L P, *et al.* Color tuning of photoluminescence from ZnS nanobelts synthesized with Cu and Mn doping and without intentionally doping [J]. *Physics Letters A*, 2008, 372: 4831-4834.
- [8] Datta A, Panda S K, Chaudhuri S, *et al.* Phase transformation and optical properties of Cu-doped ZnS nanorods [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181: 2332-2337.
- [9] Cao J, Yang J H, Zhang Y J, *et al.* XAFS analysis and luminescent properties of  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal structure [J]. *Optical Materials*, 2010, 32: 643-647.
- [10] Yan D, Gargas D, Yang P, *et al.* Nanowire Photonics [J]. *Nature Photonics (Invited Review)*, 2009(3): 569-572.
- [11] Zhang Z F, Li J, Jiang J K, *et al.* Preparation of Cr-doped ZnS nanosheets with room temperature ferromagnetism via a solvothermal route[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 372: 39-42.
- [12] Zhang Z F, Han L, Xie G Y, *et al.* Room-temperature ferromagnetic and optical properties of Cr-doped CdS nanoparticles via a solvothermal preparation [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 16: 5432-5437.
- [13] Li Y F, Zhou Z, Jin P, *et al.* Achieving ferromagnetism in single-crystalline ZnS wurtzite nanowires via chromium doping [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 12099-12103.
- [14] Chen H X, Xie J M, Liu C G, *et al.* Structures and magnetic properties of ZnS nanotubes doped with Cr atom [J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2016, 33(1): 92-98.
- [15] 李丽华, 谢瑞士, 刘凌云, 等. 沉淀法制备ZnS:Cr纳米晶及其光学性能研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(2): 335-337.