



Cr 掺杂 SnS₂ 纳米花的微观结构与光学性能

赵文华^{1,2}, 魏智强^{1,2}, 梁家浩², 马龙², 张旭东², 姜金龙²

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 理学院, 兰州 730050)

摘要:以曲拉通为修饰剂,通过水热法合成花状 Sn_{1-x}Cr_xS₂ 纳米晶(x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07),研究 Cr 掺杂浓度对样品的晶体结构、形貌和光学性能的影响。XRD、EDS 和 XPS 结果表明,所有样品具有结晶良好的六方纤锌矿结构,Cr³⁺以替代 Sn⁴⁺的形式掺杂进入到 SnS₂ 晶格中。随着 Cr 掺杂量的增加,晶格常数发生膨胀。紫外可见吸收光谱(UV-vis)发现掺杂样品的光学带隙发生蓝移现象。傅里叶红外光谱(FT-IR)的吸收峰位并没有随着掺杂浓度的增加而发生变化。掺杂 SnS₂ 样品的光致发光(PL)谱图出现紫光、蓝光、黄光和红光 4 个发光峰。随着掺杂浓度增加,发光强度呈现明显的减小趋势,以纳米花 Sn_{0.95}Cr_{0.05}S₂ 样品的最低。色度图 CIE 表明,Sn_{1-x}Cr_xS₂ 样品显示黄色荧光发光。

关键词: Cr 掺杂; SnS₂ 纳米花; 稀磁半导体; 微观结构; 光学性能

文章编号: 1004-0609(2019)-08-1693-08

中图分类号: O472+.5

文献标志码: A

纳米稀磁半导体(DMS)具备了电子的电荷和自旋双重特性,也就同时拥有着磁性和半导体材料的双重优越性。由于阳离子替代而存在局域顺磁离子,其迁移载流子与(电子或空穴)之间的自旋-自旋相互作用产生相互交换,使其具有特殊的光学、电学和磁学性能^[1-3]。

SnS₂ 是一种 n 型多功能半导体材料,具有六方纤锌矿晶体结构,晶格常数为 $a=b=0.365$ nm, $c=0.589$ nm,禁带宽度一般 2.18~2.44 eV,具有一定的氧化性热稳定性,是一种可见光响应的光催化剂。由于窄带隙、低成本、良好的光电性能和光稳定性而被广泛关注。同时,对于半导体性质的 SnS₂ 也常被用于阳极锂电池材料、光电和感应器等领域。由于离子半径大小不一致,半导体中离子掺杂使得晶格畸变,引入晶格缺陷,改变了晶体结构,在半导体的禁带中引入杂质能级,从而影响光生载流子的迁移和半导体的能带结构。另外,元素掺杂也可以拓宽半导体催化剂的光响应范围。近年来,在理论计算和实验上出现了大量过渡金属掺杂 SnS₂ 的研究。SUN 等^[4-6]通过第一性原理计算,首先研究了单层 SnS₂ 诱发磁性的内因是本征缺陷;在 Zn 掺杂单层的 SnS₂ 中也观察到了室温铁磁性^[5];同时,还计算了 Fe 掺杂 SnS₂ 样品^[6],获得接近

629 K 的居里温度。LIU 等^[7]也计算了 Fe 的掺杂 SnS₂ 样品的电子和磁学性能,观察到其从半金属向半导体的过渡。AO 等^[8]也对过渡金属掺杂二硫化物单层 SnS₂ 和 ZrS₂ 中长期的 d0 铁磁性进行了理论预测。XIAO 等^[9]通过掺杂非磁性元素来计算单层 SnS₂ 的电磁特性。基态铁磁的空穴掺杂是根据双交换和 P-P 交换作用,自旋极化可以诱导和控制由非磁性掺杂和 SnS₂ 的拉伸应变。AREEJ 等^[10]利用熔盐固态反应成功制备出 Fe 掺杂 SnS₂ 纳米片,并对其结构、光学性能进行了研究。KIRUTHIGAA 等^[11]研究了 Ce 掺杂 SnS₂ 纳米片的结构、光学和光催化性能。WANG 等^[12]在 Mg 掺杂的 SnS₂ 中也观察到了室温铁磁性。CHEN 等^[13]研究了可见光照射下的 Ni 修饰的铬还原 SnS₂ 纳米片的光催化性能。PARK 等^[14]也类似研究了 Cr 还原下 In 掺杂花状 SnS₂ 的光催化性能。AN 等^[15]借助生物分子辅助制备手段,合成了具有增强的可见光光催化活性的铜掺杂的 SnS₂ 纳米片来减少的氧化石墨烯结。

尽管人们在过渡金属掺杂 SnS₂ 改性方面进行了大量研究,但是还没有 Cr³⁺掺杂 SnS₂ 纳米材料光学性能方面的相关研究。因此,本论文主要对不同 Cr 掺杂比例的 Sn_{1-x}Cr_xS₂(x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花的微观结构和光学性能进行了研究。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51261015); 甘肃省自然科学基金资助项目(1308RJZA238)

收稿日期: 2018-07-02; **修订日期:** 2018-11-04

通信作者: 魏智强,教授,博士;电话:0931-2973780; E-mail: zqwei7411@163.com

1 实验

1.1 样品制备

本实验中所有原材料都为分析纯。在合成过程中,主要试剂有氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$)、氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、曲拉通(Triton X-100)、无水乙醇和去离子水等。样品通过水热法制备:根据 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07)的摩尔比,按金属阳离子摩尔比配制称量,分别称取 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,将其溶解在 5 mL 曲拉通和 65 mL 蒸馏水中,得到混合金属盐溶液,再将所得溶液在磁力搅拌器上进行充分搅拌至完全溶解。待溶液完全溶解后形成均匀稳定的混合溶液,然后将所得混合溶液转移至 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜中。使其在 180°C 恒定温度下加热 18 h,反应结束后,自然冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇反复多次交替离心洗涤,并将样品置于真空干燥器中 60°C 下干燥,即可得到 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ 样品。

1.2 表征

采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型射线衍射仪(Cu 靶 K_α 辐射,波长为 1.54056 \AA ,扫描步长为 0.02° ,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $0.005^\circ/\text{s}$)对样品进行物相分析和晶体结构分析。采用 Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜和 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜对样品进行形貌、粒径及其分布等方面的观察。采用 TEM 中的 X 射线能量色散分析谱仪(EDS)来分析确定其化学成分。采用 X 射线电子能谱(XPS, PHI-5702, Al 靶)对样品的成分与价态分析。采用紫外可见光谱仪(Lambda 950)对样品的吸收光谱进行测定。使用红外光谱仪(Nexus 670)对样品的傅里叶红外变换光谱进行测量。利用荧光发光光度计 PerkinElmer 以激发波长 300 nm 的激发波长对样品进行光致发光光谱的测量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

不同掺杂浓度的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07) 样品的 XRD 谱如图 1 所示。当样品中掺杂 Cr 元素时,所有样品衍射峰的位置和相对强度与 SnS_2

标准卡片 JCPDS(23-0677)基本一致,表明本方法所制备样品属于六方纤锌矿晶体结构。随着样品中 Cr 掺杂量的增加,各个衍射峰相对于纯样品的衍射峰略有宽化,但各样品的衍射峰还是较尖锐,峰宽较窄,说明结晶良好。XRD 谱中并没有出现 Cr 的金属团簇以及其它铬的硫化物等第二相的衍射峰,即样品为纯相,说明金属离子 Cr^{3+} 以替代 Sn^{4+} 的形式掺杂进入到 SnS_2 晶格中。当 $x < 0.07$ 时,峰值位置稍向低角度方向移动,晶格常数也随之增大,从表 1 可以看到, Cr 掺杂的样品晶格常数、晶胞体积和晶面间距均大于纯样品,但 Cr^{3+} 的离子半径小于 Sn^{4+} 的离子半径,表明掺杂的 Cr^{3+} 离子并没有完全对 Sn^{4+} 离子进行取代,而是有一部分进入了晶格间隙,导致了晶格的膨胀。当掺杂浓度升高至 $x=0.07$ 时,观察到样品的晶格常数、晶胞体积及晶面间距均发生降低。

表 1 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07)样品的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07) samples

Sample	$2\theta/^\circ$	FWHM/ $^\circ$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
Pure SnS_2	32.280	0.460	2.771	3.63	5.84
$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$	32.118	0.208	2.785	3.64	5.92
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{S}_2$	32.280	0.336	2.788	3.65	5.91
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$	32.180	0.365	2.779	3.64	5.90
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.07}\text{S}_2$	32.299	0.514	2.769	3.64	5.92

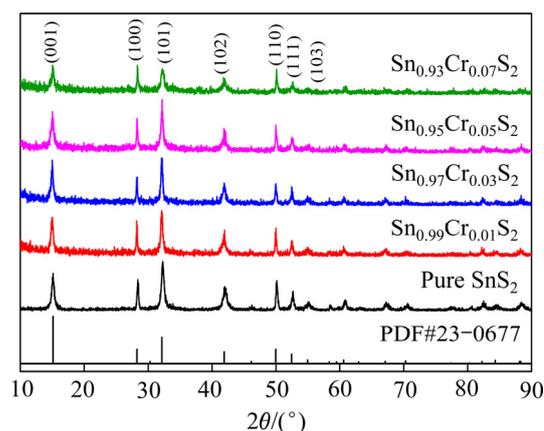


图 1 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07)样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07) samples

2.2 紫外-可见吸收谱分析

对于直接带隙 SnS_2 半导体材料,样品的光学带隙

可利用漫反射光谱进行分析。Sn_{1-x}Cr_xS₂(x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花的紫外吸收谱如图 2(a)所示。Sn_{1-x}Cr_xS₂ 样品的带隙可以通过图 3(b)~(f)中 $(\alpha hv)^2-hv$ 的关系曲线得到。Sn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花的光学带隙值分别为 2.27eV、2.17eV、2.22eV、2.24eV 和 2.09eV。从图 2 中可以发现, 掺杂样品的光学带隙值明显小于纯 SnS₂ 样品的。随着铬掺杂浓度的增加, 光学带隙呈增大趋势, 样品 Sn_{0.95}Cr_{0.05}S₂ 的带隙值为极大值。掺杂样品的带隙发生了蓝移现象, 这是因为半导体激发态和 Cr³⁺ 的 3d 能级之间能量的直接转移。由于 Cr³⁺(0.63Å)的半径小于 Sn⁴⁺(0.71Å)的半径, 从而导致了晶格常数膨胀, 带隙变窄, 同时证明了主晶格中 Sn⁴⁺ 被 Cr³⁺ 部分取代。

2.3 形貌分析

首先, 使用日本电子光学公司 JSM-6701F 型冷场发射扫描电子显微镜对制备出来的样品进行形貌测量, 结果如图 3 所示。图 3(a)所示为纯 SnS₂ 样品的 SEM 像, 样品由多个六角纳米片相互交叠连接而成, 边缘清晰且呈漂亮的纳米花状, 粒径约为 0.9 μm。为了观察 Cr 掺杂是否会对 SnS₂ 的形貌结构产生影响, 选用 Sn_{0.95}Cr_{0.05}S₂ 样品的 SEM 像和纯 SnS₂ 进行对比后发现, 样品在掺杂后仍呈纳米花状, 表面光滑、边缘清晰、结晶程度较好, 但结构显得更松散。如图 3(d)所示, Cr 掺杂 SnS₂ 样品相比于纯 SnS₂ 而言, 尺寸更大, 粒径约为 1.5 μm。这表明 SnS₂ 的微观形貌仅仅是在大小尺寸上有了轻微改变。

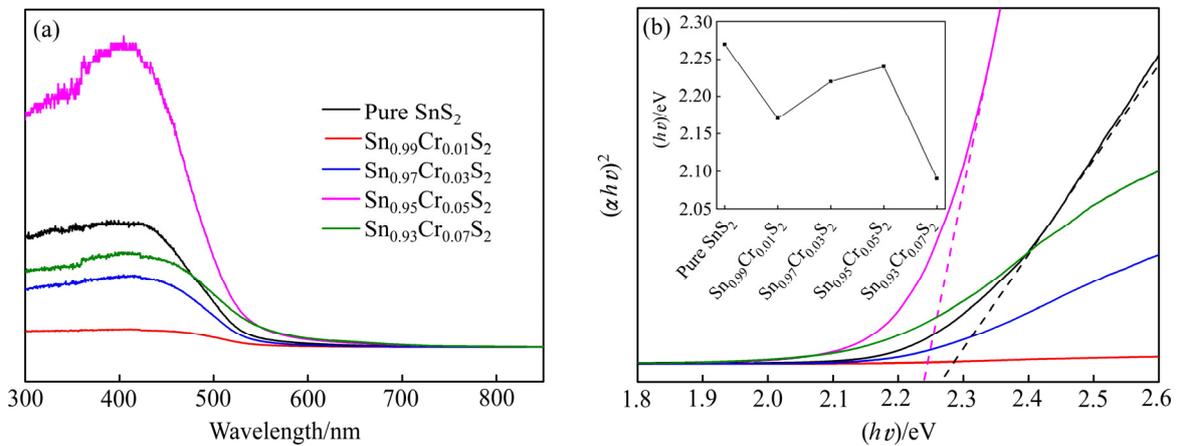


图 2 Sn_{1-x}Cr_xS₂(x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花 UV-vis 图和 $(\alpha hv)^2-hv$ 曲线

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra(a) and $(\alpha hv)^2$ versus hv curves(b) of Sn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07) nanoflowers

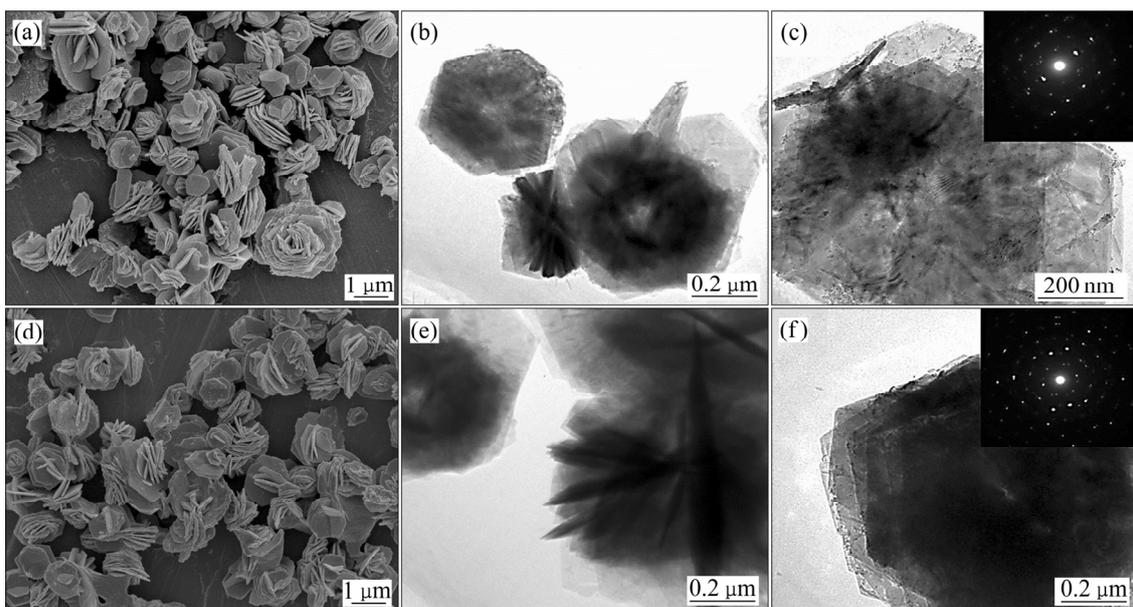


图 3 纯 SnS₂ 和 Sn_{0.95}Cr_{0.05}S₂ 的 SEM 和 TEM 像

Fig. 3 SEM and TEM images of pure SnS₂((a)–(c)) and Sn_{0.95}Cr_{0.05}S₂((d)–(f))

为了进一步考察 Cr 掺杂前后样品的形貌和晶格的变化,对样品进行了高分辨透射电镜观察,图 3(b)~(c)和图 3(e)~(f)所示分别为纯 SnS_2 和 $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 样品的 HRTEM 图像。可以看出,样品的形貌呈现纳米花状,与之前 SEM 像所观察到的一致。图 3(b)和(e)是整体的 HRTEM 像,可以看出纳米花分散性良好、表面光滑。图 3(c)和(f)所示为样品相应的高倍放大 HRTEM 像,其中的插图为相应选区电子衍射花样,衍射斑点清晰规则、排列整齐,无缺陷结构,说明纯 SnS_2 和 $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 纳米花样品均为单晶,且结晶程度良好。HRTEM 的研究结果进一步表明本方法所制备样品均为六方纤锌矿晶体结构。

2.4 元素分析

纯 SnS_2 和 $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 纳米花的 EDS 谱如图 4(a)和(b)所示。图 4(b)鲜明地展示了除了图 4(a)中所显示的锡、硫元素以外,还存在铬的特征峰,说明掺杂样品中存在 Cr 元素。定量分析表明,在实验误差的范围内,质量分数和摩尔分数与化学计量比近乎相等。可以看出,其结果与 XRD 分析结果一致,表明水热法成功制备了 Cr 掺杂 SnS_2 稀磁半导体,同时, Cr^{3+} 成功进入并替代 SnS_2 晶格中 Sn^{4+} 的位置。

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品 $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 进行元素鉴定,进一步确定其化学态。如图 5 所示,图 5(a)为 XPS 的全谱图,可以看到制备的样品中没有

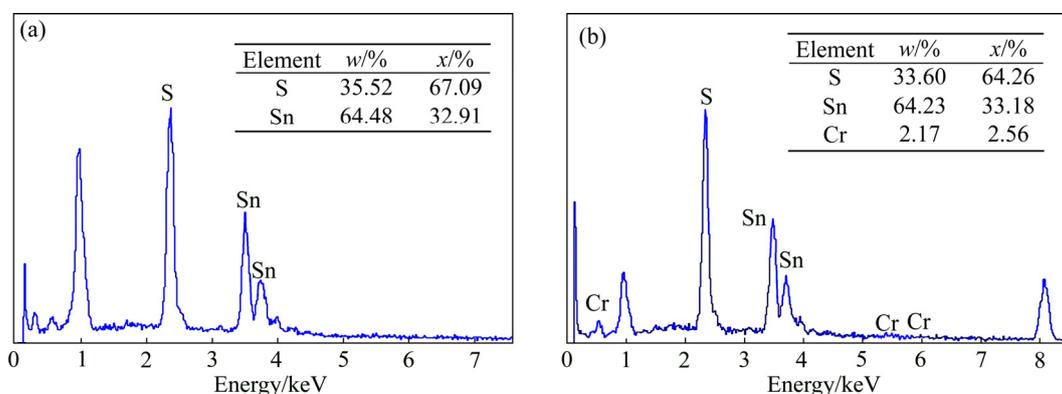


图 4 纯 SnS_2 和 $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 的 EDS 谱

Fig. 4 EDS spectra of SnS_2 (a) and $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ (b)

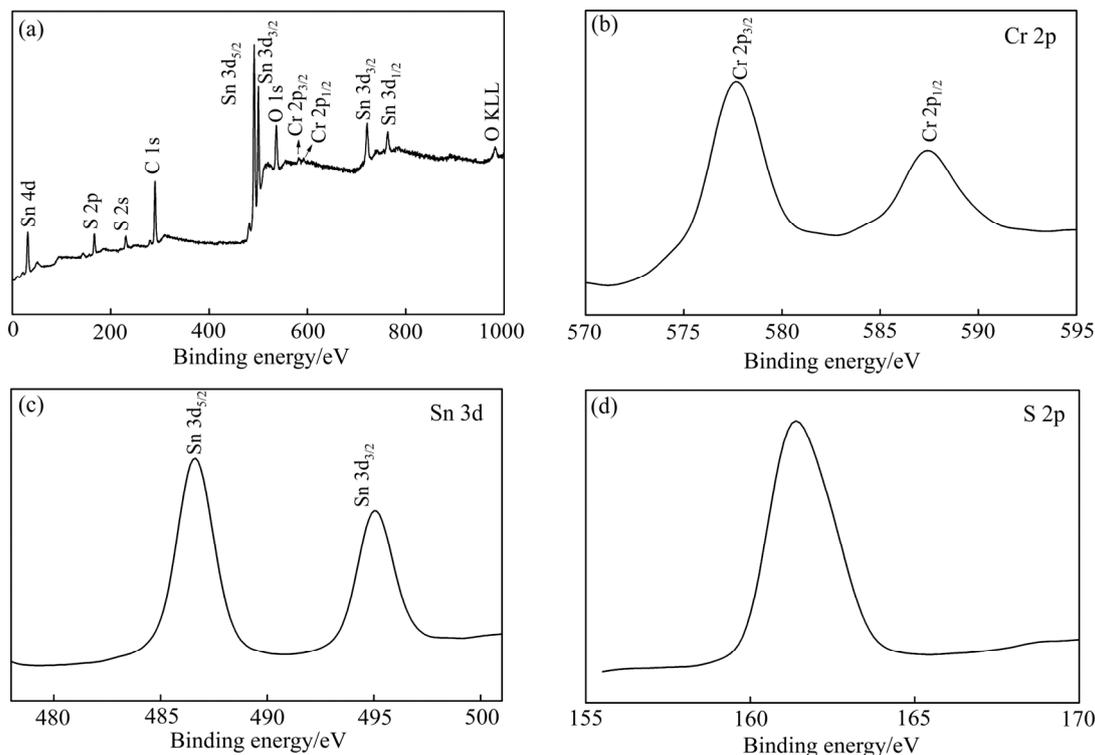


图 5 $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 纳米花、Cr 2p、Sn 3d 和 S 2p 的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ nanoflower(a), Cr 2p(b), Sn 3d(c) and S 2p(d)

其他杂质元素的干扰。图 5(b)~(d)分别显示了 Cr 2p、Sn 3d 和 S 2p 的 XPS 高分辨图谱。Sn_{0.95}Cr_{0.05}S₂ 纳米花的 Cr 2p 图谱中在 577.6 eV 和 587.4 eV 处时出现了两个尖锐的强峰, 分别对应 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2}。这就说明, Cr 是在以 Cr³⁺离子的价态存在的。在 Sn 3d 图谱中, 位于 486.6 eV 和 495.0 eV 的峰则分别对应的为 Sn 3d_{5/2} 和 Sn 3d_{3/2}, 这说明 Sn 是以+4 价的化合态存在的。同样的, S 2p 图谱中, 存在一个明显的对称峰位于 161 eV 处, 可知, S 是以 S²⁻的形式存在在化合物当中。

2.5 红外光谱分析

纯 SnS₂ 和不同掺杂浓度的纯 SnS₂ 和 Sn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花的化学键和元素成分进行分析, 其结果如图 6 所示。在 3424 cm⁻¹ 处的特征峰, 对应于水分子, 这主要是由于在傅里叶红外光谱测试中吸水的 KBr 导致的。在 2867 cm⁻¹ 和 1089 cm⁻¹ 处的峰是分别对应 C—H 键的对称或不对称的伸缩和振动吸收征峰。值得注意的是, 在 523 和 654 cm⁻¹ 处出现了两个比较明显的 Sn—S 伸缩振动的特征峰^[16]。样品的傅里叶红外谱图对应的峰位并没有随着 Cr 掺杂浓度的增加而发生改变, 这与 XRD 数据的结果也是一致的, 说明 Cr³⁺成功掺杂进入 SnS₂ 晶格。

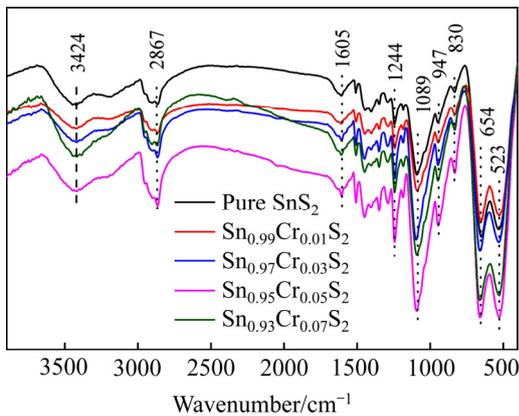


图 6 Sn_{1-x}Cr_xS₂(x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花的 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectra of Sn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07) nanoflowers

2.6 光致发光谱分析

为了探究半导体内部的缺陷、空位和间隙等, 对样品进行了荧光光谱测试。图 7(a)所示为不同掺杂浓度 Sn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花的在室温下激发波长为 300 nm 的光致发光谱图。由图 7(a)可见, 纯 SnS₂ 样品主要有以 390 nm 为中心的紫光

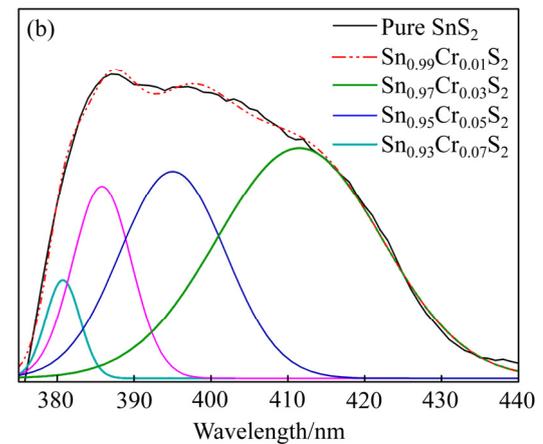
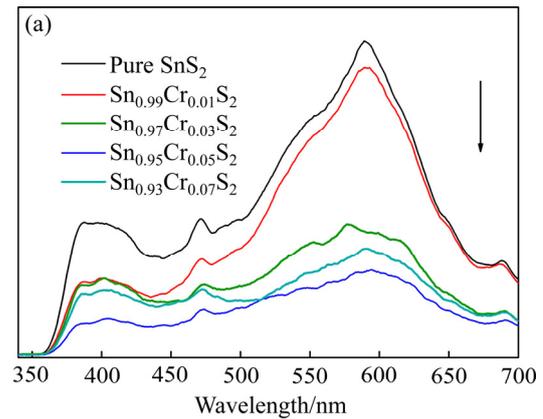


图 7 Sn_{21-x}Cr_xS₂(x=0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)纳米花的 PL 图和纯 SnS₂ 纳米花的局部拟合光谱图

Fig. 7 PL spectra of Sn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07) nanoflowers(a) and locally fitted spectra of pure SnS₂ nanoflowers(b)

发光带、以 471 nm 为中心的蓝光发光带、以 589 nm 为中心的黄光发光带和以 688 nm 为中心的红色发光带。掺杂 SnS₂ 样品相对于纯 SnS₂ 样品, 由于掺杂离子进入晶格影响 SnS₂ 中的缺陷, 改变了激子浓度, 最终导致样品的发光位置发生相应的变化, 因此可以通过调节掺杂量来进行有效控制掺杂 SnS₂ 样品的发光特性。

在 PL 谱中, 由于以 390 nm 为中心的紫外发光峰并不对称, 选取纯 SnS₂ 样品曲线进行拟合, 如图 7(b) 所示。可以看出, 该发光峰是分别由 380 nm、385 nm、395 nm 和 411 nm 4 个发光峰重叠形成。其中, 380 nm、385 nm 和 395 nm 这 3 个紫外发光峰明显归因于量子限制效应引起的与 SnS₂ 宽带隙的近带边发射(NBE)相对应的激子复合所产生的, 这与 XRD 结果中衍射峰较小的半高宽值相一致, 可以看出样品具有优异的结晶性能。而 411 nm 处出现紫光发光带则是由于导带下面存在浅深、深陷阱, 从而导致纳米晶表面缺陷、间

质性硫空位和 SnS_2 晶格间隙缺陷发光^[17]。中心位于 471 nm 处的蓝光可归因于晶格内锡空位形成的自激活中心或是能带电子在硫空位与硫间隙之间的能量转移^[18]。中心位于 589 nm 处的黄光属于缺陷相关的发光，主要是由于在低的形成能处氧相关的缺陷 (O_N^+)^[19]。由于杂质和原生缺陷如 SnS_2 中的间隙原子的锡原子所引起的微弱的位于 688 nm 处的红色发光峰^[20]。

随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加，相对于纯 SnS_2 样品，掺杂 SnS_2 样品的 PL 谱图的发光强度呈现明显的减小趋势，出现了猝灭迹象，这归因于掺杂的过渡金属作为电子俘获中心，成为非辐射复合^[21-22]。当掺杂浓度为 5% 时，发光强度最低。由于主晶格中 Sn^{4+} 被 Cr^{3+} 取代，并且 Cr^{3+} 的半径小于 Sn^{4+} 的半径，从而导致猝灭现象，这与 XRD 结果一致，从侧面进一步证明了 Cr^{3+} 已成功进入 SnS_2 主晶格并取代 Sn^{4+} 的位置。

2.7 CIE 色度图分析

图 8 所示为在 300 nm 激光激发下的纯 SnS_2 和 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07) 纳米花的 CIE (Commission international de l'Eclairage) 色度图。使用荧光光谱计算 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ 的 CIE 色坐标 (x, y)。其中，在 300 nm 激发波下，纯 SnS_2 的色度坐标 X 和 Y 分别为 0.3593、0.3670。总之，制备出不同浓度 Cr 掺杂 SnS_2 纳米花，显著影响最终样品的相纯度，粒径以及光学

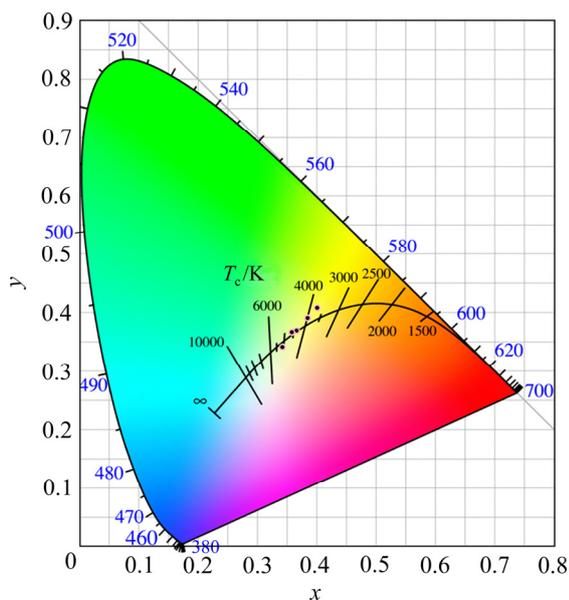


图 8 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07) 纳米花的色度图

Fig. 8 CIE image of $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07) nanoflowers

和荧光性质。 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ 样品显示黄色发光，这与上述光致发光谱的实验结果一致。CIE 色度图结果表明，所制备的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ 荧光粉在黄光发射材料中表现出优异的应用能力。

3 结论

1) 通过采用水热法成功制备了不同掺杂摩尔比的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07) 纳米花。所有样品表现出具有良好结晶的单相纤锌矿结构，样品中的 Cr^{3+} 以替代 Sn^{4+} 的形式成功掺杂进入到 SnS_2 晶格中，相比纯 SnS_2 ，Cr 掺杂样品的晶格常数发生膨胀。

2) UV-vis 光谱显示，掺杂样品的带隙比纯 SnS_2 的小，且在掺杂样品中， $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 的带隙最大。所有样品的形貌为具有良好分散性的纳米花状。EDS 和 XPS 能谱表明样品中存在 Cr、Sn 和 S 元素，且分别为 +3、+4 和 -2 价。

3) 红外光谱图在 523 和 654 cm^{-1} 处出现了两个比较明显的 Sn—S 伸缩振动的特征峰，对应的其他峰位也并没有随着 Cr 掺杂浓度的增加而发生改变，这与 XRD 结果一致。

4) 掺杂 SnS_2 样品的 PL 谱图出现了紫光、蓝光、黄光和红光 4 个发光峰。随着掺杂-浓度增加，发光强度呈现明显的减小趋势，以纳米花 $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{S}_2$ 样品的最低。CIE 结果表明， $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ 样品显示黄色荧光发光。

REFERENCES

- [1] SAHA A, SHETTY A, PAVAN A R, CHATTOPADHYAY S, SHIBATA T, VISWANATHA R. Uniform doping in quantum-dots-based dilute magnetic semiconductor[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016(7): 132420–132428.
- [2] 曾令明, 欧乐明. 某硫化锌矿浮选新工艺及工艺矿物学特性分析[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1866–1875.
ZENG Ling-ming, OU Le-ming, Flotation process and process mineralogy analysis of certain zinc sulfide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(9): 1866–1875.
- [3] 欧 娅, 付 兵, 朱莉萍, 陈雪羽, 杨锦瑜. 共沉淀法制备 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(5): 974–980.

- OU Ya, FU Bing, ZHU Li-ping, CHEN Xue-yu, YANG Jin-yu. Co-precipitation synthesis and optical properties of Eu³⁺ doped La₃PO₇ phosphors[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(5): 974–980.
- [4] SUN Li-li, ZHOU Wei, LIU Yan-yu, LU Yi-lin, LIANG Ying-hua, WU Ping. A first-principles study on the origin of magnetism induced by intrinsic defects in monolayer SnS₂[J]. *Computational Materials Science*, 2017, 126: 52–58.
- [5] SUN Li-li, ZHOU Wei, LIU Yan-yu, YU Dan-dan, LIANG Ying-hua, WU Ping. Theoretical perspective on the electronic, magnetic and optical properties of Zn-doped monolayer SnS₂[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 484–490.
- [6] SUN Li-li, ZHOU Wei, LIANG Ying-hua, LIU Li, WU Ping. Magnetic properties in Fe-doped SnS₂: Density functional calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 117: 489–495.
- [7] LIU Ya-ming, WANG Fei, KONG De-chuan, HU Bo, XIA Cong-xin, SU Jian-xiu. Effect of strain on electronic and magnetic properties of Fe-doped monolayer SnS₂[J]. *Physics Letters A*, 2017, 381(20): 1732–1737.
- [8] AO L, PHAM A, XIAO H Y, ZU X T, LI S. Theoretical prediction of long-range ferromagnetism in transition-metal atom-doped d0 dichalcogenide single layers SnS₂ and ZrS₂[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(36): 25151–25160.
- [9] XIAO Wen-zhi, XIAO Gang, RONG Qing-yan, WANG Ling-ling. Electronic and magnetic properties of SnS₂ monolayer doped with non-magnetic elements[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, 99: 182–188.
- [10] ALQARNI A S, YASSIN O A. Structural and optical properties of Fe-doped SnS₂ nanoflakes prepared by molten salt solid state reaction[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 42: 390–396.
- [11] KIRUTHIGAA G, MANOHARAN C, BOUOUDINA M, RAMALINGAM S. Structural, optical and photocatalytic properties of Ce-doped SnS₂ nanoflakes[J]. *Solid State Sciences*, 2015, 44: 32–38.
- [12] WANG Na, WU Ping, SUN Li-li, ZHOU Wei. Ferromagnetic spin-order in Mg-doped SnS₂ nanoflowers prepared by hydrothermal method[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 92: 1–6.
- [13] CHEN A-qing, XIA Sheng-jian, PAN Xuan-yi, LU Hong-wei, JI Zhen-guo. Easily removable visible-light-driven photocatalyst of nickel modified SnS₂ nanosheets for reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1314–1318
- [14] PARK S, SELVARAJ R, MEETANI M A, KIM Young-hun. Enhancement of visible-light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) with flower-like In³⁺-doped SnS₂[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 206–214.
- [15] AN Xiao-qiang, YU JIMMY C, TANG Jun-wang. Biomolecule-assisted fabrication of copper doped SnS₂ nanosheet-reduced graphene oxide junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(4): 1000–1005.
- [16] KIRUTHIGAA G, MANOHARAN C, RAJU C, JAYABHARATHI J, DHANAPANDIAN S. Solid state synthesis and spectral investigations of nanostructure SnS₂[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 129: 415–420.
- [17] KAR S, CHAUDHURI S. Synthesis and optical properties of single and bicrystalline ZnS nanoribbons[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 414(1/3): 40–46.
- [18] BISWAS S, KAR S, CHAUDHURI S. Optical and magnetic properties of manganese-incorporated zinc sulfide nanorods synthesized by a solvothermal process[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(37):17526–17530.
- [19] KHAN W S, CAO C B, ALI Z, BUTT F K, NIAZ N A, BAIG A, DIN R U, FAROOQ M H, WANG Feng-ping, AIN Q U. Solvo-solid preparation of Zn₃N₂ hollow structures; their PL yellow emission and hydrogen absorption characteristics[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(14): 2127–2129.
- [20] DESHPANDE N G, SAGADE A A, GUDAGE Y G, LOKHANDE C D, SHARMA R. Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 436(1/2): 421–426.
- [21] KUMAR S, VERMA N K. Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25(2): 785–79.
- [22] ZHAO Wen-hua, WEI Zhi-qiang, ZHANG Li, WU Xiao-juan, WANG Xuan, JIANG Jin-long. Optical and magnetic properties of Co and Ni co-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 683: 754–760.

Microstructure and optical properties of Cr doped SnS₂ nanoflowers

ZHAO Wen-hua^{1,2}, WEI Zhi-qiang^{1,2}, LIANG Jia-hao², MA Long², ZHANG Xu-dong², JIANG jin-long²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: With Cr doping concentration, the impact of performance on crystal structure, morphology and optical properties of the nanoflower-like Sn_{1-x}Cr_xS₂ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07) synthesized by hydrothermal method with triton as modifier were investigated. The XRD, EDS and XPS results show all the samples possess a well-crystallized hexagonal wurtzite structure, while the doping of Cr³⁺ in the sample is substituted in the form of Sn⁴⁺. The lattice constant expands with the increase of Cr doping. The UV-vis absorption spectra reveal the optical band gaps of doped samples occur blueshift. The absorption peak of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) do not change with increasing doping concentration. The photoluminescence (PL) spectra show that the SnS₂ samples possess four peaks, which is purple, blue, yellow and red. The luminescence intensity of the Sn_{0.95}Cr_{0.05}S₂ nanoflowers is the lowest with a significant decrease trend. CIE results demonstrate that the Sn_{1-x}Cr_xS₂ samples show yellow fluorescence emission.

Key words: Cr doped; SnS₂ nanoflower; diluted magnetic semiconductor; microstructure; optical property

Foundation item: Project(512461015) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (1308RJZA238) supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China

Received date: 2018-07-02; **Accepted date:** 2018-11-04

Corresponding author: WEI Zhi-qiang; Tel: +86-931-2973780; E-mail: zqwei7411@163.com

(编辑 王超)