

S/Cd 物质的量比对微波水热制备 CdS 微晶的形貌影响及光学性能研究

胡宝云¹ 黄剑锋^{*1} 张 海² 曹丽云¹ 张钦峰¹ 吴建鹏¹

(¹ 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 西安 710021)

(² 天津金耐达筑炉衬里有限公司, 天津 300200)

摘要: 采用微波水热法, 以 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为镉源和硫源, 在不同的 S/Cd 物质的量比条件下合成了 CdS 微晶。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、EDS、透射电子显微镜(TEM)等对样品的物相、形貌和元素组分进行了分析。结果表明: 随着 S/Cd 物质的量比的增大, 产物 CdS 的形貌发生规律性变化, 由四面体结构逐渐转变为准球形结构; 准球形结构具有分级结构, 是由更小的纳米晶组装而成; 光致发光性质研究结果表明, 所得的 CdS 微晶具有较好的蓝光发射性能。

关键词: S/Cd 物质的量比; CdS 微晶; 光学性能; 微波水热

中图分类号: TQ132.4+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)06-1039-05

Influence of S/Cd Molar Ratio on the Morphology and Optical Property of CdS Microcrystalline Prepared by Microwave Hydrothermal

HU Bao-Yun¹ HUANG Jian-Feng^{*1} ZHANG Hai² CAO Li-Yun¹ ZHANG Qin-Feng¹ WU Jian-Peng¹

(¹Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry,
Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

(²Tianjin Jinnaida Furnace Building & Lining Co. Ltd, Tianjin 300200)

Abstract: CdS microcrystalline was prepared by Microwave Hydrothermal Process through the reactions of $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ for different S/Cd molar ratio. The obtained product was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), EDS, transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence spectroscopy (PL). The results indicate that the morphology of prepared CdS change regularly with the increase of S/Cd molar ratio, and the morphology of CdS transforms from tetrahedron to quasi-sphere; and the hierarchical quasi-spherical CdS is derived from the nanoparticles-assembly; The CdS microcrystalline can be used as a potential blue light emitting material.

Key words: S/Cd molar ratio; CdS microcrystalline; optical property; microwave hydrothermal

硫化镉(CdS)是 II-VI 族中一种重要的典型的直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下体相 CdS 的带隙宽度为 2.42 eV, 纳米级 CdS 粒子具有更大的带隙

宽度(大于 2.45 eV)。因其具有特殊的光学、电学性质, 已经被广泛的应用于光致发光、光催化、光电转换、传感器、磁性材料、生物检测等方面^[1-4]。作为一种

收稿日期: 2009-12-28。收修改稿日期: 2010-03-15。

国家自然科学基金(No.50942047), 教育部博士点基金(No.20070708001), 陕西科技大学科研创新团队基金(No.TD09-05), 陕西科技大学博士科研基金(No.BS08-09), 陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: huangjf@sust.edu.cn, hjfnpu@163.com

第一作者: 胡宝云, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: CdS 纳米粉体与薄膜。

非常有前途的半导体材料,硫化镉引起了全世界范围的研究兴趣。迄今为止,在特殊的生长条件下,已经成功地合成了球形^[5]、线形^[6]、棒状^[7]、等级状^[8]、簇形和花形 CdS^[9]等等。本工作在不同的硫镉物质的量比条件下,合成了四面体型和分等级状的球形硫化镉粒子。

目前,制备 CdS 纳米粒子的方法主要有固相合成法、微乳液法、沉淀法、水热法、前驱体法以及气相沉积法等等^[10-14]。传统的水热合成方法操作条件复杂且较为苛刻,所用原料有毒或者在合成过程中需要惰性气体保护^[15],需要在高温高压或者在低温下长时间反应^[16-17]。微波是一种特殊的加热方式,会在空间中产生电场和磁场的变化,使分子运动加剧,从而获得热能,微波法作为一种均匀快速的加热方法,使得合成纳米粒子变得高效,简单而且重复性高。本文将微波法和水热法相结合,使用微波水热法制备 CdS 微晶,与传统普通水热法相比操作简单,无需保护气氛,且反应时间短,在较低温度下便可获得结晶性良好的 CdS 晶。本工作重点研究了反应前驱液不同 S/Cd 物质的量比对合成硫化镉的形貌及光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验方法

室温下,称取 1.610 7 g $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.496 3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,溶解在 100 mL 去离子水中,并不断搅拌,形成均匀的溶液。随后按 67% 的填充比将适量的溶液转移到有效容积为 100 mL 的带特氟隆内衬的反应釜中,然后在设定的温度 (140 °C) 下在 MDS-8 型温压双控微波水热反应仪中按照控温模式处理一定的时间 (15 min)。待反应结束后,自然冷却至室温,取出反应釜,所制备的粉体通过离心分离,然后采用去离子水和无水乙醇洗涤数次,随后在电热鼓风干燥箱中在 45 °C 下干燥 8 h 即得到产物。保持镉离子浓度不变,通过改变 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的加入量来研究不同 S/Cd 物质的量比对所制备的 CdS 微晶的相组成、显微结构和光学性能的影响。

1.2 样品表征

采用 D/MAX-2200PC 型粉末 X 衍射仪表征粉体的物相结构,采用 Cu $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管压为 40 kV,管流为 40 mA,扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $15^\circ \sim 70^\circ$ 。采用日本电子公司的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜观察粉体的微观形貌和元素组分,

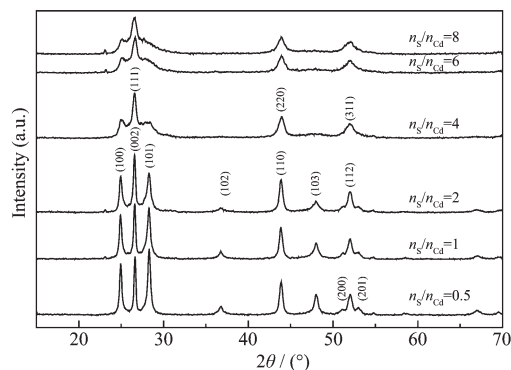
加速电压为 20 kV。FE-SEM 照片在 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜上测得。透射电子显微(TEM)照片(Cu 靶、碳膜)在 JEM-3100 型透射电子显微镜上测得,加速电压为 200 kV。采用 PELS55 型荧光光谱仪对样品进行发射光谱测试,激发光源为氙灯,波长范围 (λ_{ex} : 200~800 nm, λ_{em} : 200~900 nm)。

2 结果与讨论

2.1 不同 S/Cd 物质的量比条件下合成产物的

XRD 分析

图 1 是不同 S/Cd 物质的量比条件下微波水热合成 CdS 微晶的 XRD 图,反映了 CdS 微晶随 S/Cd 物质的量比的增大而变化的规律。从图中可以明显的看出,随着 S/Cd 物质的量比的增大,制备的 CdS 微晶各晶面的衍射峰的相对强度发生了明显变化,择优生长趋势逐渐明显。对照标准 PDF 卡片可知,当 S/Cd 物质的量比分别为 0.5、1、2 时,峰的位置与 PDF 标准卡片 (No. 41-1049) 的衍射数据相吻合,表明得到的是六方相的 CdS 晶 [空间群 $P6_3mc$ (No. 186)],随着 S/Cd 物质的量比的增大, (002) 晶面的相对衍射强度增加, (102) 和 (103) 晶面的衍射峰强度逐渐减弱到 S/Cd 物质的量比为 4 时消失。出现这种情况,可能是在一定 S/Cd 物质的量比范围之内,随着 S/Cd 物质的量比的增大, CdS 沿 (002) 和 (110) 方向存在择优生长趋势,这与普通溶剂热合成 CdS 晶的相关报道并不一致,钱逸泰小组^[18]与郭福强等^[19]的研究中提到,六方相 CdS 的 (002) 晶面的衍射峰强度比 (100) 和 (101) 弱,产物沿 c 轴生长,出现这种不一致的原因可能是微波水热导致产物沿 (002) 晶面取向生长。



$t=15\ \text{min}$, $T=140\ ^\circ\text{C}$, $c_{\text{Cd}^{2+}}=0.08\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, filling ratio=67%

图 1 不同 S/Cd 物质的量比条件下合成 CdS 微晶的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CdS microcrystalline with different S/Cd molar ratio of 0.5~8

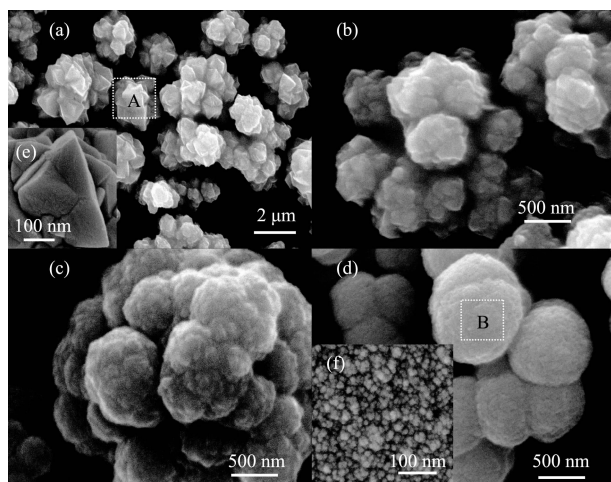
到 S/Cd 物质的量比增大到 4 时,六方相 CdS 的(102)和(103)晶面的衍射峰已完全消失,对照 PDF 标准卡片可知,峰的位置与 No.65-2887 的衍射数据相吻合,六方相 CdS 的(100)和(101)晶面的衍射峰仍然存在但已很微弱,表明此时存在的是 CdS 混晶,主晶相为 No.65-2887 的立方闪锌矿型 CdS,次晶相为 No.41-1049 的六方纤锌矿型 CdS。从图中还可看出, CdS 的衍射峰存在明显的宽化现象,有可能是产物的纳米尺寸效应所致,用谢乐公式计算得到产物的平均粒径为十几纳米。

从 XRD 图中可观察到: CdS 微晶的衍射峰形及强度随 S/Cd 物质的量比的增大有明显变化,且随着 S/Cd 物质的量比的增大衍射峰宽化现象越来越明显,由此表明, S/Cd 物质的量比是影响 CdS 微晶合成的一个重要因素。

2.2 不同 S/Cd 物质的量比条件下合成产物的

SEM 分析

图 2 是不同 S/Cd 物质的量比条件下微波水热合成 CdS 微晶的 SEM 图。从图中可以看出,随着 S/Cd 物质的量比的增大, CdS 微晶的形貌有明显的规律性变化。S/Cd 物质的量比为 0.5 时,从 a 图可明显看出生成的 CdS 晶是四面体结构,沿 3 个方向生长趋势大致相同,边长约 500 nm,从 XRD 图分析可知, (100)、(002)和(101) 3 个晶面衍射峰较强且强度相当,说明 CdS 沿着六方相的某个晶面择优生长,由多个四面体结构按照一定规律组装成花朵状 CdS



(a) $n_s/n_{cd}=0.5$, (b) $n_s/n_{cd}=2$, (c) $n_s/n_{cd}=4$, (d) $n_s/n_{cd}=6$
 $t=15$ min, $T=140$ °C, $c_{Cd^{2+}}=0.08$ mol·L⁻¹, filling ration=67%

图 2 不同 S/Cd 物质的量比条件下合成 CdS 微晶的 SEM 图

Fig.2 SEM images of CdS microcrystalline with different S/Cd molar ratio

簇,图 e 是图 a 中矩形 A 区域的场发射扫描电镜图 (FE-SEM),从图 e 可看出,此条件下制备的 CdS 晶表面较光滑无突起,看不出分级结构; S/Cd 物质的量比增大到 2 时,从 b 图看出四面体结构的边界变得圆滑,到 S/Cd 物质的量比为 4 时,从 c 图已看不出四面体结构且表面出现小突起;进一步增大 S/Cd 物质的量比到 6,从 d 图看出,产物的形貌已变为准球形,表面有明显小突起,可能是由大量小粒径的 CdS 组装而成的。图 f 是图 d 中矩形 B 区域的 FE-SEM 图,从图 f 可得出, S/Cd 物质的量比增大到 6 时所制备的准球形 CdS 微晶具有分级结构,是由粒度更小的纳米颗粒(约 20 nm)组装而成的,这些小粒子之间相对独立,这也与 XRD 分析结果相一致。从图 2 可得出, S/Cd 物质的量比在 CdS 微晶合成的过程中对形貌控制起到了关键作用,且随着 S/Cd 物质的量比的增大,硫化镉微晶单体的颗粒尺寸逐渐变小。

图 3 是所制备的 CdS 微晶的 EDS 能谱图, a 图为 S/Cd 物质的量比为 0.5 时的能谱图, b 图为 S/Cd 物质的量比为 6 时的能谱图。从图中可以看出镉的 $L\alpha_1$ (3.13 keV), $L\beta_1$ (3.31 keV), $L\beta_2$ (3.53 keV) 和硫的 $K\alpha_1$ (2.30 keV) 峰,没有其他元素存在,证明本实验合成的 CdS 具有很高的纯度。通过能谱测得, S/Cd 物质的量比为 0.5 时, 镉与硫的原子个数比为 51.05:48.95, S/Cd 物质的量比为 6 时, 镉与硫的原子个数比为 50.63:49.37。结果表明镉与硫的原子个数比非常接近 1:1, 硫的量稍微不足, 说明可能有硫空位存在, 且随着 S/Cd 物质的量比的增大, 硫的相对含量逐渐变大。富硫的 CdS 一般为 p 型半导体, 而富镉的 CdS 导电类型为 n 型, 使得方块电阻和电阻率减小, 载流子浓度增大, 本试验所制备的这种富镉的 CdS

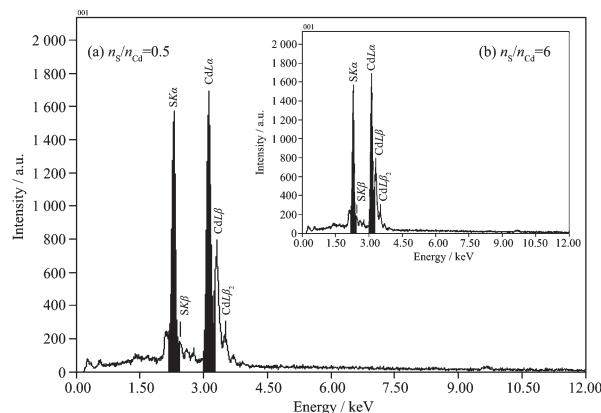


图 3 CdS 微晶的 EDS 能谱图

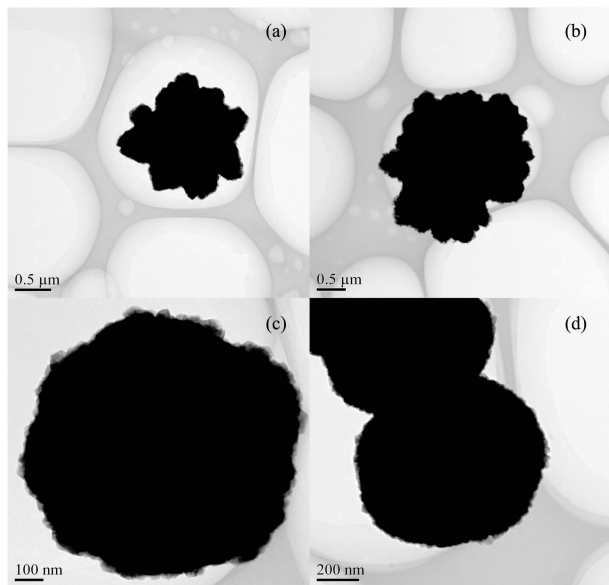
Fig.3 Energy dispersion spectrum (EDS) of CdS microcrystalline

微晶正是 CIGS 太阳能电池所需的 n 型窗口材料^[20]。

2.3 不同 S/Cd 物质的量比条件下合成产物的

TEM 分析

图 4 是不同 S/Cd 物质的量比条件下合成 CdS 微晶的 TEM 照片。从图中可看出,随着 S/Cd 物质的量比的增大,CdS 微晶颗粒的边界逐渐圆滑,从四面体组装成的花状结构逐渐变为由纳米颗粒组装而成的准球形结构,从图 c 和图 d 还可看出,准球形边缘有很多小的突起,这与图 2 的 SEM 分析结果相一致。



(a) $n_s/n_{cd}=0.5$, (b) $n_s/n_{cd}=2$, (c) $n_s/n_{cd}=4$, (d) $n_s/n_{cd}=6$
 $t=15$ min, $T=140$ °C, $c_{Cd^{2+}}=0.08$ mol·L⁻¹, filling ration=67%

图 4 不同 S/Cd 物质的量比条件下合成 CdS 微晶的 TEM 图

Fig.4 TEM images of CdS microcrystalline with different S/Cd molar ratio

2.4 产物的光学性质分析

图 5 为不同 S/Cd 物质的量比下的荧光发射光谱图,激发波长为 350 nm。从图中可看出,当 S/Cd 物质的量比为 0.5 时发射峰位于 485 nm (2.55 eV),当 S/Cd 物质的量比为 6 时发射峰位于 479 nm (2.58 eV),与其体相材料相比(2.42 eV),发射峰均出现不同程度的蓝移,可能是由于微晶由许多纳米晶组装而成,而纳米粒子的量子尺寸效应带来了这样的结果。根据相关报道,该处的荧光发射峰可能归属于 CdS 微晶的激子发射峰^[21]。从图中可发现,b 的蓝移量比 a 大,这可能是因为 S/Cd 物质的量比为 6 时制备的 CdS 类球形结构是由大量小粒径的 CdS 组装而成的,使其蓝光发光性能更好。S/Cd 物质的量比为 0.5 时的 CdS 发射峰较 S/Cd 物质的量比为 6 时

强,产生此现象的原因尚不清楚,可能是由硫空位的减少引起的,但还需进一步研究。由图 5 可知,制备的 CdS 微粒具有较好的荧光发光性质,且 S/Cd 物质的量比对荧光发射谱有一定影响。

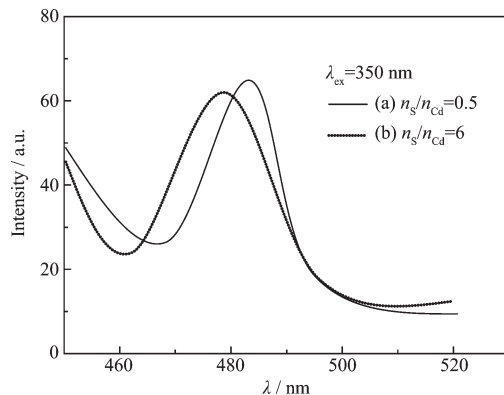


图 5 硫化镉微晶的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence excitation spectra of CdS microcrystalline

3 结 论

(1) 以 $CdCl_2 \cdot H_2O$ 和 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 为原料,采用微波水热法在一定条件下合成了 CdS 微晶,通过简单调节反应前驱液的 S/Cd 物质的量比,控制合成了不同形貌的 CdS 微晶;

(2) X 射线衍射 (XRD) 分析表明:随着 S/Cd 物质的量比的增大,产物从六方相的纤锌矿型 CdS 逐渐转变为立方闪锌矿型 CdS;

(3) SEM 和 TEM 照片表明:随 S/Cd 物质的量比的增大,合成的 CdS 微晶从四面体组装成的花状结构逐渐变为分等级准球形结构,准球形结构由粒度更小的颗粒(约 20 nm)组装而成;

(4) 荧光光谱分析表明,所得到的硫化镉微晶具有较好的荧光发光性能,其荧光发射光谱发生了不同程度的蓝移,可能是硫化镉纳米粒子的量子尺寸效应带来的结果。

总之,反应体系的 S/Cd 物质的量比是影响微波水热制备 CdS 微晶的相组成、形貌及光学性质的一个重要因素。

参考文献:

- [1] Hirai T, Bando Y, Kamasawa I. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**: 8967-8970
- [2] Gao N, Guo F. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:3697-3699
- [3] PENG Ze-Ping(彭泽平), DENG Rui-Ping(邓瑞平), LI Zhe-

- Feng(李哲峰), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(10):1917-1920
- [4] MA Hua(马 华), SU De-Yong(苏德泳), XU Wei(许 炜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(1):83-86
- [5] ZHANG Yan-Bo(张言波), SHAO Hua-Feng(邵华峰), QIAN Xue-Feng(钱雪峰), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(3):575-577
- [6] Routkevitch D, Haslett T L, Ryan L, et al. *Chem. Phys.*, **1996**,**210**:343-346
- [7] Lee H, Yang H, Holloway P H. *Physica B*, **2009**,**404**:4364-4366
- [8] He X B, Gao L. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**:995-997
- [9] Xu D, Gao A M, Deng W L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2008**,**24** (7):1219-1224
- [10] Zheng J L, Xiao M, Liu Z M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**,**273**:160-164
- [11] Ujjal K, Ram S. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**375**:560-564
- [12] ZANG Jin-Xin(臧金鑫), ZHAO Gao-Ling(赵高凌), HAN Gao-Rong(韩高荣). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):917-920
- [13] Won W S, Jura S J, Young W R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**,**237**:136-141
- [14] ZHANG Peng(张 鹏), GAO Lian(高 濂). *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2003**,**18**(4):772-776
- [15] Khanna P K, Gokhale R, Subbarao V V V S. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**:2489-2490
- [16] XU Rong-Hui(许荣辉), WANG Yong-Xian(汪勇先), JIA Guang-Qiang(贾广强), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(2):217-219
- [17] Liao Q G, Li Y F, Huang C Z. *Chem. Res. Chinese Universities*, **2007**,**23**(2):138-141
- [18] Li Y D, Liao H W, Ding Y, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(9): 2301-2304
- [19] GUO Fu-Qiang(郭福强), ZJANG Bao-Hua(张保花), CHEN Hui-Mian(陈惠敏). *J. Synth. Cryst.(Rengong Jingti Xuebao)*, **2009**,**38**(4):970-973
- [20] WANG Jian-Bo(王建波), LOU Zhao-Gang(娄朝刚), ZHANG Xiao-Bing(张晓兵), et al. *Vacuum Electron. (Zhenkong Dianzi Jishu)*, **2006**(1):22-25
- [21] Premachandran R, Banerjee S, John V T, et al. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:1342-1344