

三元多碲化物纳米晶的新方法制备及表征

刘兴芝, 赵昌明, 陈林, 王燕, 熊英

(辽宁大学化学科学与工程学院, 稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036)

摘要:以硝酸银、氯化亚锡和碲粉为原料经微波溶剂热法制备纳米晶粉体 Ag_8SnTe_6 , 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段表征其组成. 讨论了合成时间和有机溶剂填充度等条件对化合物产率和粒径的影响. 阐述了微波溶剂热法合成纳米晶的机理. 漫反射紫外可见吸收光谱(UV-Vis)表明其禁带宽度为 2.58 eV, 具有优良的半导体性能.

关键词:微波溶剂热法; 制备; 纳米晶; 金属碲化物

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)01-0168-04

1 前言

纳米结构半导体材料具有不同于半导体材料的一些光学、电学特性, 对光电化学能量转换过程产生重要的影响. 随着纳米结构材料引进的新概念、新理论和新技术也大大充实了半导体光电化学领域的研究内容. 同时, 纳米半导体材料在太阳能光电转换、光电化学合成、光催化降解有机物污染物、光致变色、光信息存储、显示等应用领域具有潜在的应用前景^[1]. 多元多碲金属化合物因其特殊的物理化学性质在高科技领域的众多应用而倍受关注^[2-4]. 最常见的多元多碲金属化合物制备方法是高温直接反应制备单晶, 如 $\text{K}_2\text{BaSnTe}_4$, $\text{RbTaCu}_2\text{Te}_4$ 等是在温度近 500 °C 下, 以单质与二元碲化物直接反应制得. 文献[5]报道 Sandeep 等用低温溶剂热法成功地合成了 $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{CdSnTe}_4$ 单晶和 $\text{Rb}_4\text{As}_2\text{Te}_4(\text{en})$, 从而拓宽了该技术的应用领域. 但对多元多碲纳米化合物的研究很少, 有关标题化合物纳米晶的制备至今未见文献报道. 微波溶剂热法因其在分子水平上加热, 且在较低温度下进行, 具有速度快、收率高、粒度小、尺寸可控及节能等独特优点, 已成为温和条件下合成新材料的有效途径.

本工作研究了微波溶剂热法合成三元碲化物纳米晶 Ag_8SnTe_6 , 表征了其组成与结构, 研究了其半导体性能, 并探讨了合成机理.

2 实验

2.1 试剂

AgNO_3 (上海东汉化工厂), $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (沈阳市试剂一厂), Te 粉(天津市化学试剂批发部监制), 乙二胺(沈阳市医药公司化玻站试剂分装厂), 均为 AR 级.

2.2 纳米晶制备与组成确定

将 AgNO_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Te 粉以 8:1:6 摩尔比与一定量的乙二胺混合, 超声波辐照 2 h, 使其混合均匀后放入反应釜中, 封釜后置于微波炉内并保持填充度 30%~40%, 解冻 3 min 和温火加热 4 min 后, 自然冷却至室温, 所得沉淀物经去离子水和无水乙醇清洗 3 次, 直至除净杂质. 将此沉淀物过滤后置于 60 °C 的真空干燥箱中 4 h, 得到黑灰色固体粉末. 以实际所得固体粉末质量与理论计算的粉末质量相比计算其产率.

取 0.15 g 试样, 加入浓 HNO_3 使其溶解, 离心分离除去沉淀. 取上清液调 pH 为 8~9, 离心分离除去沉淀. 向上清液中加入尿素除去亚硝酸盐后为 Te 的待测液. Te 的分析采用氧化还原滴定法^[6], 锡的分析采用无灰滤纸灰化沉淀法^[7], 银的分析采用 EDTA 容量法^[8].

2.3 表征方法

以日本 RAX-D10 型 X 射线衍射仪测定纳米晶的物相, 石墨单射器, $\text{Cu } K\alpha(\lambda=0.1542 \text{ nm})$, 扫描速度为 0.05°/s, 管压 30 kV, 管流 20 mA. 精确量取纳米晶 Ag_8SnTe_6 晶面峰的半峰宽, 根据 Sherrer 公式计算粉体的晶粒尺寸: $d=k\lambda/\beta\cos\theta$, d 为晶粒尺寸, k 为 Sherrer 常数(对于半峰宽 $k=0.89$), β 为衍射峰的物理宽化值. 以日立 H-800 型透射电子显微镜观察粉体的形貌及颗粒大小. LG 微波炉加热. VGESCALAB MKII 型光电子能谱仪测定各元素价态. 紫外可见漫反射吸收(UV-Vis)光谱在 SHIMADZU(岛津)UV-2550 紫外可见光谱仪上测定.

3 结果与讨论

3.1 纳米晶的组成确定

经化学定量分析得知, 纳米晶是由 Ag, Sn, Te 组成

收稿日期: 2006-04-11, 修回日期: 2006-06-09

基金项目: 辽宁省教育厅科研基金资助项目(编号: 202102017)

作者简介: 刘兴芝(1946-), 女, 辽宁省大连市人, 学士, 教授, 主要从事稀散元素与纳米材料研究, E-mail: lxzh311@sina.com.

的三元金属碲化物, 其组成为 $\text{Ag}:\text{Sn}:\text{Te}=8:1.018:6.005$, 与理论值 $8:1:6$ 基本相符, 因此确定所制备的纳米晶组成为 Ag_8SnTe_6 .

3.2 纳米晶物相及形貌分析

纳米晶的 X 射线衍射谱见图 1. 所有的衍射峰都被确认为相关的纯净物的晶态物相, 其主要峰 28.401° (022), 32.631° (313), 40.721° (024), 47.516° (720), 49.649° (433) 的峰位置和峰强度与 JCPDS 卡片(25-767) Ag_8SnTe_6 的物相一致, 属斜方晶系, 晶胞参数 $a=15.374$, $b=7.766$, $c=10.763$, $z=4$, 晶化较为完全. 其衍射峰有明显的宽化现象, 表明粒径较小.

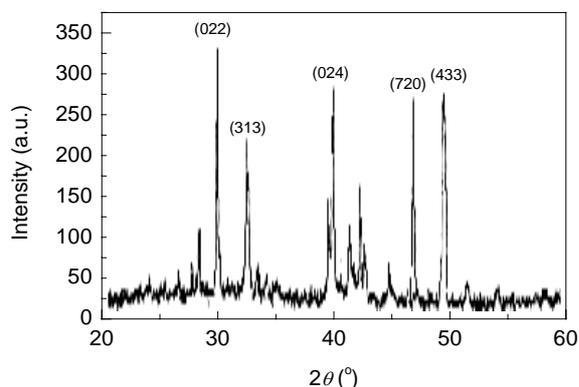


图 1 Ag_8SnTe_6 的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of Ag_8SnTe_6 sample

纳米晶的透射电镜照片见图 2. 由图可见, 微波溶剂热法合成纳米晶粒度较小, 分布较均匀, 平均粒径在

$20\sim 30\text{ nm}$ 之间, 这与由 XRD 根据 Scherrer 公式计算得到的结果基本相符.

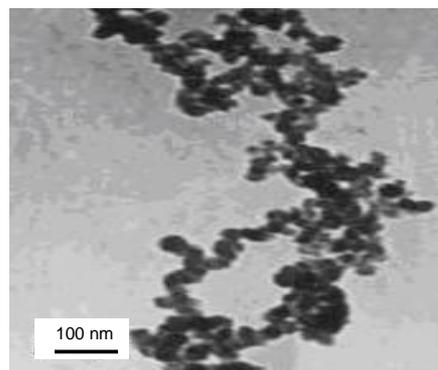


图 2 Ag_8SnTe_6 的 TEM 图
Fig.2 TEM image of Ag_8SnTe_6 sample

3.3 纳米晶的价态分析

为确定纳米晶所含元素的价态, 进行了纳米晶 X 射线光电电子能谱分析, 结果见图 3. 图 3(a)显示了 Ag 3d (5/2) 的结合能为 368.0 eV , 与文献[9]的 Ag 3d (5/2) (367.95 eV) 基本相符, 可以确定该化合物中存在正一价的 Ag. 图 3(b)显示了 Te 3d (5/2) 的结合能是 572.5 eV , 与 $\text{SnTe}^{[9]}$ 的 Te^{2-} 3d (5/2) (572.13 eV) 基本相符, 说明该化合物中存在负二价的 Te. 图 3(c)显示出 Sn 3d (5/2) 的结合能为 486.8 eV , 与文献[9]的 SnPh_4 (486.85 eV) 基本相符, 确定该化合物中存在 Sn^{4+} . 综上所述, 所得化合物中各元素的价态分别 Ag^+ , Sn^{4+} 和 Te^{2-} , 进一步证实了纳米晶组成的正确.

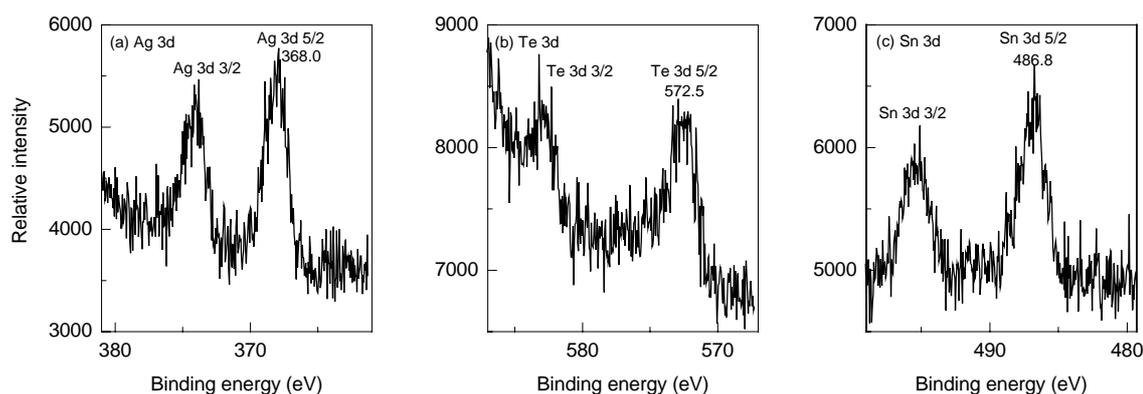


图 3 Ag_8SnTe_6 的 XPS 图
Fig.3 XPS patterns of Ag_8SnTe_6

3.4 制备条件的确定

3.4.1 加热时间的影响

实验考察加热时间与纳米晶产率及粒径的关系, 如图 4 所示. 固定实验条件有机溶剂乙二胺的填充度 40% 左右, 超声波辐照 2 h, 物料 2 mmol. 由图可见, 随着

加热时间的延长, 纳米晶的粒径逐渐减小而产率依次增大. 这是因为延长加热时间, 达到了反应所需温度, 致使反应完全, 产率随之增大. 通过一系列实验确定 4 min 温火+3 min 解冻为最佳反应时间. 此时产率为 65%, 粒径 25 nm.

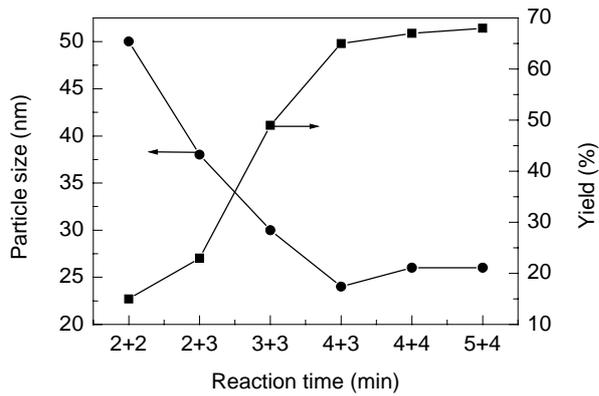


图4 反应时间对 Ag_8SnTe_6 粒径及产率的影响
Fig.4 Effect of reaction time on Ag_8SnTe_6 particle size and yield

3.4.2 有机溶剂填充度的影响

固定最佳反应时间, 超声波辐照 2 h, 实验考察有机溶剂乙二醇溶液的填充度与纳米晶产率和粒径的关系, 见图 5. 由图可知, 随着填充度的增加, 纳米晶粒径相对变化不明显, 且产率增加. 当填充度为 40% 时, 纳米晶粒径为 26.8 nm, 产率为 58% 左右. 这是由于乙二醇具有强极性、强螯合性和还原性, 易与 Ag^+ 螯合形成稳定的 $[\text{Ag}(\text{en})_n]^+$ 离子, 当乙二醇过量时, 这种螯合作用将被削弱, 从而使产率降低. 而乙二醇是一种强极性物质, 对微波辐射吸收较好, 使反应体系迅速加温, 因此, 纳米晶的粒径变化不大.

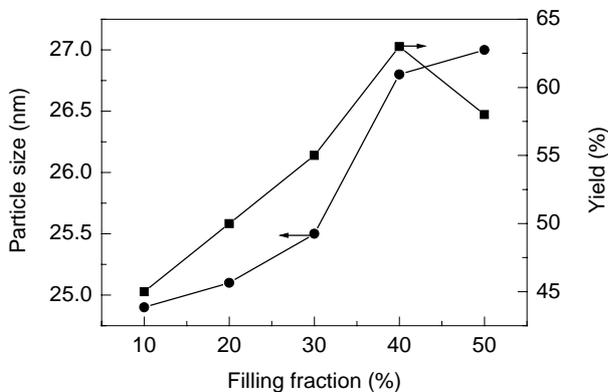


图5 填充度对 Ag_8SnTe_6 粒径及产率的影响
Fig.5 Effect of compactedness on Ag_8SnTe_6 particle size and yield

此外, 实验还选用了苯、乙醇作为有机溶剂进行同样的实验, 结果并没有标题化合物生成, 而是生成了银的碲属化合物和碲的锡属化合物.

3.5 机理探讨

实验所用乙二醇为有机溶剂, 较容易地螯合银形成稳定的 $[\text{Ag}(\text{en})_n]^+$ 配合物, 有效阻碍体系中银的碲化物形成. 当二元锡碲化物形成时, 因其溶解度小, 不仅提供了单体 SnTe^{4-} , 而且有利于形成多聚体 $\text{Sn}_m\text{Te}_n^{(2n-m)-}$,

随着温度和压力的升高, 使稳定的银配合物不断分解出 Ag^+ , 与低聚体阴离子形成标题化合物 Ag_8SnTe_6 , 所以乙二醇是本实验选择的最佳溶剂. 制备单一、均匀的纳米晶颗粒的关键是设法使所有的晶核瞬间萌发, 并尽可能同步地生长成具有一定形状和尺寸的粒子^[10]. 即当沉淀相达到第一批结核萌发的临界过饱和度后, 晶体的生长速度必须超过晶核的形成速度, 否则会因为二次成核而导致不同粒度的晶粒生成. 因此, 第一批萌发的结晶核的大小和数量成为决定最终粒子尺寸的重要因素. 溶剂热法选择传统的烘箱加热为传导加热方式, 时间长, 容易多次成核, 所以生成的纳米晶的粒度较大而且不均匀. 而微波加热是通过分子自身运动而引起的“内加热”, 不仅速度快, 而且无温度梯度和滞后效应, 使沉淀相瞬间成核^[11]. 特别是乙二醇属强极性物质, 吸收微波辐射能力强, 可使整个反应快速升温到反应所需温度, 从而获得较均匀的晶粒. 除了纳米粒径尺寸、均匀性优于溶剂热法外, 还能定量沉淀, 大大提高了产率. 这是微波溶剂热法优于溶剂热法的所在.

3.6 纳米晶漫反射光谱

所制备的 Ag_8SnTe_6 纳米晶的紫外可见漫反射光谱测定结果如图 6 所示. 由图可知, 380~780 nm 的波长范围内, 样品的吸光度随波长的增大而逐渐增大. 对半导体来说, 其吸收阈值 λ_0 与禁带宽度 E_0 的关系^[12]为

$$E_0 = 1240/\lambda_0 \quad (1)$$

由图可知, 该纳米晶的吸收阈值为 480 nm. 经式(1)计算, 可得其禁带宽度为 2.58 eV, 表明该化合物具有优良的半导体性能.

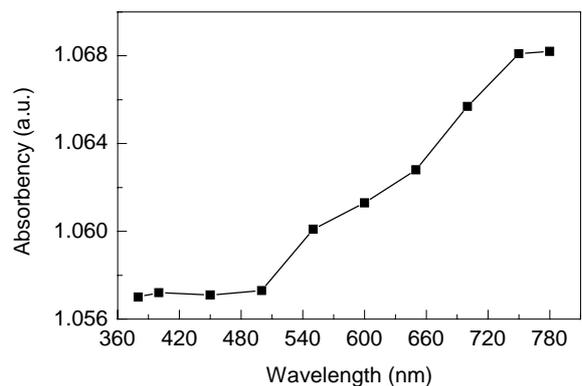


图6 Ag_8SnTe_6 的 UV-Vis 漫反射光谱
Fig.6 Optical absorption spectrum of prepared Ag_8SnTe_6

4 结论

(1) 以微波溶剂热法最佳条件下制备纳米晶粉体 Ag_8SnTe_6 , 粒径为 25 nm, 并讨论了加热时间和有机溶

剂填充度的影响. 漫反射紫外可见吸收光谱表明其禁带宽度为 2.58 eV.

(2) 从理论上阐述了微波场中纳米粉体的形成机制.

(3) 微波溶剂热法制备的纳米化合物具有晶相纯、粒度细小均匀、实验条件温和、操作简单、迅捷等优点, 是合成多元金属碲化物无机功能材料的理想途径.

参考文献:

- [1] 梁文平, 杨俊林, 陈拥军, 等. 新世纪物理化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 65.
- [2] Li B, Xie Y, Huang J X, et al. Solvothermal Synthesis of Nano-sized $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ Thermoelectric Powders [J]. *Solid State Chem.*, 1995, 117: 247–250.
- [3] 杨海峰, 闫妍, 张福强, 等. 介观结构 SiO_2/CdO 纳米复合物为前驱体原位水热合成半导体 CdSe 和 CdS 纳米晶 [J]. *化学学报*, 2004, 62(21): 2177–2181.
- [4] 刘兴芝, 陈林, 赵昌明, 等. 微波溶剂热法合成纳米晶 Cu_2SnSe_4 及其结构研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(6): 945–949.
- [5] Dhingra S S, Warren C J, Haushalter R C. Synthesis and Structural Characterization of the New Arsenic Telluride $\text{Rb}_4\text{As}_2\text{Te}_4(\text{en})$ [J]. *Polyhedron*, 1997, 16(17): 3055–3059.
- [6] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册, 第 2 册 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1982. 492.
- [7] 东北工学院教研室. 有色金属矿石分析, 第 2 分册 [M]. 北京: 金属出版社, 1956. 122.
- [8] 马鞍山矿山设计院. 贵金属分析 [M]. 北京: 金属出版社, 1974. 210.
- [9] 刘世宏, 王当慈, 潘承璜. X 射线光电子能谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1988. 320–337.
- [10] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 110.
- [11] 钟声亮, 张迈生, 苏锵. 微波快速合成 4A 分子筛过程中镉复盐的作用 [J]. *应用化学*, 2005, 22(8): 865–869.
- [12] 陈猛, 杨萍. Fe_2O_3 纳米粉的合成与表征 [J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2002, 23(3): 139–141.

A New Method for Preparing Nanocrystalline Ternary Telluride and Its Characterization

LIU Xing-zhi, ZHAO Chang-ming, CHEN Lin, WANG Yan, XIONG Ying

(*Inst. Chem. Sci. & Eng., Res. Inst. Rare & Scattered Elements, Liaoning Univ., Shenyang, Liaoning 110036, China*)

Abstract: The nanocrystalline Ag_8SnTe_6 was prepared by microwave solvothermal technique with AgNO_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Te powder as materials. Several analytical techniques, such as XRD, TEM and XPS, were used to characterize its composition. The effects of reaction time and organic solvent tamping degree on product productivity and the mechanism of the formation of nanocrystals were discussed. The UV–Vis results showed that this compound was preferable semiconductor with a band gap of 2.58 eV.

Key words: microwave solvothermal technique; preparation; nanocrystal; metal telluride