

助熔剂 NaCl-CdCl₂ 对 CdS : Cu, In 结晶 状态作用规律研究

崔东林 高胜利*
(西北大学化学系, 西安 710069)

发现在确定的热处理温度和时间下, 随炉料中助熔剂 NaCl-CdCl₂ 总含量的增加, CdS : Cu, In 多晶的粒度分布变窄, 数均粒径具有最大值, 晶粒外型趋于规整且表面平滑。进而证明, 多晶的结晶状态对其光电性能具有显著的影响。

关键词: 多晶体 助熔剂 光敏硫化镉

80年代以来, 为制备光电性能优良和抗湿能力强的光敏 CdS, 使用了用高比例助熔剂(助熔剂 NaCl-CdCl₂: 基质 CdS > 1: 4)法^[1,2]。但都缺乏有关助熔剂对光敏 CdS 结晶状态作用的系统研究。本文研究了在确定的热处理温度和时间下, CdS : Cu, In 多晶的粒度分布、数均粒径、晶型、晶粒外型及其表面状态与炉料(基质 CdS、助熔剂 NaCl-CdCl₂ 和施主-受主杂质的混合物)中的助熔剂 NaCl-CdCl₂ 含量的关系, 并且研究了多晶的结晶状态对其光电性能的影响, 得到了一些有意义的结果。

CdS : Cu, In 多晶样品的制备

一、主要试剂

CdS, 高纯(陕西秦阳化工厂); 其余试剂均为优级纯(西安化学试剂厂)。

二、仪器

热处理设备为 ZnKL 型自动控温单管扩散炉(北京半导体设备厂); GXL-201A 型粒度测试仪(丹东仪表研究所); 日本理学 D/max-III C X-射线仪, 管压 20kV, 管流 5mA, CuK α 靶; S-570 扫描电子显微镜(日本); NP 感光鼓光电性能测定仪(日本佳能公司)。

三、多晶体制备条件

每次热处理炉料 50 克。基质 CdS 中约 72% 粒子直径为 0.15~0.40 μ m, 六方晶型为 37% 左右; 炉料中 NaCl-CdCl₂ 含量为 0~40%, NaCl : CdCl₂ = 0.10~6.25; Cu²⁺ 和 In³⁺ 的含量均为 100 μ g \cdot g⁻¹(相对于 CdS); 一次热处理温度 480~600 $^{\circ}$ C, 时间 25~60min; 二次热处理温度 450 $^{\circ}$ C, 时间 60min; 热处理物用二次蒸馏水(电导率 1×10^{-6} S \cdot m⁻¹)洗至滤出液的电导率 < 0.1

收稿日期: 1994-11-29.

原国家机械委员会七五计划重点项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 崔东林, 男, 36 岁, 副教授, 研究方向: 无机光敏及发光多晶材料研究。

$\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ，再烘干，过 400 目筛。代表样品 I[#]、II[#]、III[#]均为 530℃ 下进行 30min 一次热处理而得，其中 I[#] 样的炉料中无助熔剂，II[#] 含 5.5%，NaCl : CdCl₂ = 0.17，III[#] 含 22.5%，NaCl : CdCl₂ = 0.17。

CdS : Cu, In 的结晶状态和光电性能测试

一、CdS : Cu, In 的结晶状态

1. 粒度分布 表 1 为样品的粒度分布测定结果。由表 1 可知，I[#] 样最大和最小晶粒的直径比为 22.7，II[#] 为 13.0，III[#] 为 5.6。这说明随炉料中助熔剂 NaCl-CdCl₂ 含量的增大，CdS : Cu, In 多晶的粒度分布逐渐变窄，且数均粒径变小。在其他确定条件下(热处理温度和时间及 NaCl 与 CdCl₂ 的比例)制得的 CdS : Cu, In 多晶体的粒度分布与炉料中助熔剂 NaCl-CdCl₂ 含量的关系也具有同样的规律。

表 1 CdS : Cu · In 的粒度分布比较*

Table 1 Comparison of Grain Size Distribution for Cd : Cu · In

$D_i - D_{i-1}(\mu\text{m})$	dF(%)		
	I [#]	II [#]	III [#]
1.54-2.00		21.95	
1.55-2.00	32.61		
1.60-2.00			16.32
2.00-3.00	37.64	23.67	37.92
3.00-4.00	14.73	15.44	24.27
4.00-5.00	6.51	11.38	14.23
5.00-6.00	3.29	8.37	5.32
6.00-7.00	1.82	6.08	1.49
7.00-8.00	1.07	4.30	0.42
8.00-9.00	0.67	2.98	0.01
9.00-10.00	0.45	2.60	
10.00-12.00	0.52	2.22	
12.00-14.00	0.27	0.98	
14.00-16.00	0.15	0.42	
16.00-18.00	0.10	0.16	
18.00-20.00	0.07	0.06	
20.00-30.00	0.04		
30.00-35.17	0.01		
	$D_n = 2.98 \mu\text{m}$	$D_n = 4.12(\mu\text{m})$	$D_n = 3.13(\mu\text{m})$

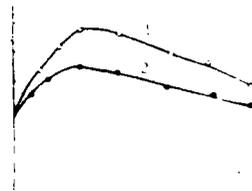
* D_n —number average of grains; $D_i - D_{i-1}$ —diameter interval; dF_i (%)—ratio of the number of grains in a certain diameter interval to the total

2. 数均粒径

粒度测试结果表明,在确定条件下(热处理温度和时间以及 NaCl 与 CdCl₂ 的比值),随炉料中助熔剂 NaCl-CdCl₂ 总含量的变化, CdS : Cu, In 多晶的数均粒径具有最大值。即多晶的数均粒径随助熔剂含量增大到一定的值后便开始下降。图 1 是在 530℃ 下对助熔剂含量不同的炉料进行 30min 热处理制得的多晶的数均粒径与助熔剂含量的关系图。其中曲线 1 和 2 分别代表 NaCl 和 CdCl₂ 的比值为 0.17 和 6.25。比较两条曲线还可以看出,当炉料中助熔剂的总含量不变时,提高其中熔点较高助熔剂 NaCl 的比例,多晶的数均粒径相应地减小。

图 1 CdS : Cu, In 多晶数均粒径-助熔剂总量关系图

Fig. 1 Number average diameter of CdS : Cu, In polycrystals-total content of flux(%)



3. 晶型

图 2 I[#]、II[#]和 III[#]样品的 X-射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of I[#], II[#] and III[#]

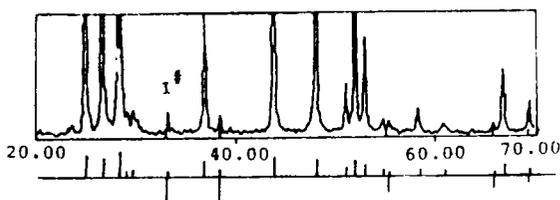
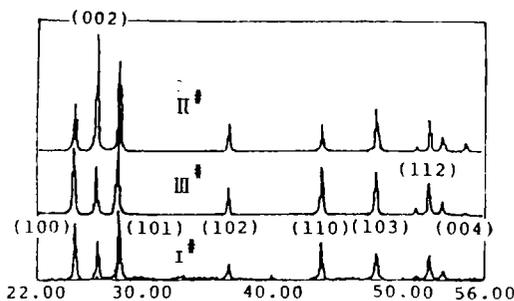


图 3 I[#]样品的 X-射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of I[#]

图 2 是 I[#]、II[#]、III[#]样品的 X-粉末衍射图。对照图 2 和 JCPDS 卡片中的 6-314 卡知,三个样品的晶型均为六方晶系,空间群为 P6₃mc。但是, I[#]样的衍射图中出现了杂峰且峰的背景较高(图 3)。分析确定杂峰为 CdO。峰背景高说明 I[#]样中含有一定数量的无定型 CdS。另外,在 JCPDS 卡中,六方晶系 CdS 衍射图的最强峰为 101 衍射,但 II[#]样的衍射图的最强峰却是 002 衍射,004 衍射也明显增强。这说明 II[#]样的晶粒沿 c 轴择优生长,晶粒外型呈长条状。上述情况表明,在本实验条件下, NaCl-CdCl₂ 对 CdS 晶型的转化(β→α)无明显影响。但在炉料中无助熔剂时,由于空气中的氧气对 CdS 的氧化作用,得不到单一的 CdS : Cu, In 物相。

4. 晶粒外型及其表面状态

观测发现 I[#] 样晶粒无固定形状且表面十分粗糙, 图 4 中的 I[#] 是其中的一个类型, II[#] 的晶粒也是无固定形状, 但其表面缺陷却是显著减少。另外, II[#] 的 300 个晶粒的平均长宽比较大 (约为 1.4), 这与 X-射线分析结果是一致的。III[#] 的晶粒外型比较规整且表面平滑, 如图 4 中 III[#] 所示, 其晶粒的平均长宽比约为 1.1。上述情况表明, 随炉料中助熔剂含量的增大, 多晶的晶粒外型趋于规整且表面平滑。

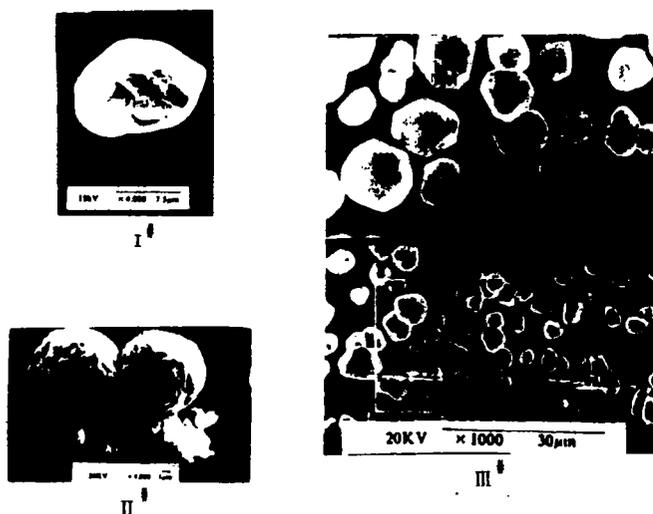


图 4 助熔剂含量不同时的 CdS : Cu · In 的电镜照片

Fig. 4 Electromicrography of CdS : Cu · In under condition of different content of fulx

二、CdS : Cu, In 的光电性能与其结晶状态的关系

将三个样品分别与聚苯乙烯丙烯酸甲酯丁酯和甲苯混合均匀, 浸涂在铝筒外表面(感光层厚 45~48µm 左右), 再做一些其他处理制成 NP 静电复印感光鼓。在同样条件下测定其光电性能, 结果汇于表 2。表中数据表明, III[#] 样的光电性能最佳。

表 2 CdS : Cu, In 感光鼓光电性能指标对比

Table 2 Comparison of Photoelectrical Performance for CdS : Cu, In Photosensitizing Drums

number of photosensitizing drums	number CdS : Cu, In	V_{D0} (V)	$V_{D0}-V_{L0}$ (V)	$V_D(\%)$	status of copying patterns
1	I [#]	70	140	40	not clear
2	II [#]	120	270	65	clearer
3	III [#]	510	340	95	clearest

* V_{D0} —initial surface potential of photosensitizing drum in dark field; V_{L0} —initial surface potential in bright field of drum; $V_{D0}-V_{L0}$ —photosensibility of drum; $V_D(\%)$ —ratio of the dark area surface potential of a newly made sensitizing drum after having been immersed in water for 24h(1 period) at $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ to that before immersion

讨 论

一、关于 CdS : Cu, In 多晶形成机理的探讨

根据上述测试结果与实验观察,对 CdS : Cu, In 多晶的形成机理作如下试探性的描述。

1. 助熔剂 NaCl-CdCl₂ 和基质 CdS 组成多相分散体系。前者为分散介质,后者为分散相。微量有益杂质 Cu²⁺ 和 In³⁺ 对多晶的结晶状态无显著影响,可不作考虑。

2. CdS 微粒优先吸附体系中的 Cd²⁺ 离子而带正电荷,并且在其与混合盐的界面,可能也存在着类似于电解质水溶液中胶体微粒与溶液界面的扩散双电层。

3. 在本实验的热处理温度下,NaCl-CdCl₂ 可变为熔融体。CdS 不熔化,但粗大且结构疏松的粒子,在助熔剂和其他 CdS 粒子的撞击下解体为较小的微粒。当两个相互移近的 CdS 微粒的相对动能大于它们之间的斥力位能时,却聚结为较大的粒子。如此继续下去,便长大为本实验条件所容许的 CdS : Cu, In 多晶粒子。在此过程中,Cu 以 Cu⁺ 和 In 以 In³⁺ 的形式逐渐进入 CdS 点阵并取代 Cd²⁺ 离子。

4. 助熔剂熔体的共价性越强以及与 CdS 微粒电荷相反的助熔剂离子的价数越高,越有利于 CdS : Cu, In 多晶的生长。

二、对实验结果的解释

1. 图 1 显示, CdS : Cu, In 多晶的数均粒径与 NaCl-CdCl₂ 含量的关系曲线呈峰形,而且当助熔剂总比例不变时,加大 CdCl₂ / NaCl 的比值,多晶的生长速度加快。这是由于高温下,熔融助熔剂具有降低体系摩擦阻力的作用,有利于 CdS 微粒相互移近和聚结。因此,多晶的数均粒径随助熔剂含量的提高而增大。但是当助熔剂的含量提高到一定的数值时,由于 CdS 微粒穿过助熔剂层所需时间增长,多晶的生长速度便缓慢下来。根据文献[3]关于简单氯化物熔体共价性的判据—元素的电负性差值 Δx 小与电荷一半径比和 $\Sigma(Z/r_k)$ 大的化合物形成分子熔体计算, CdCl₂ 比 NaCl 熔体的共价性强。共价性强的化合物熔点低,易熔化,有利于降低体系阻力,加快 CdS 微粒碰撞聚结。因此,固定助熔剂的总比例而加大 CdCl₂ / NaCl 的比值时,多晶的生长速度变快。

2. 在 NaCl-CdCl₂ 含量较高的体系中,不仅物质分布和温度分布较易保持均匀,而且多晶的生长速率也比较缓慢。因此,可制得粒度较小和粒度分布较窄(表 1 之 III[#] 样)、外形比较规则且表面平整(图 4 之 III[#] 样)的 CdS : Cu, In 多晶。用这种多晶材料制得的感光元件(表 2 之 III[#] 示)的光电性能比较好。这是由于表面缺陷少的晶粒吸附的杂质(如助熔剂等)比较少,因而对环境变化的稳定性高。另外,用粒度均匀和外形规则的多晶制造的感光元件的光敏层的缺陷比较小,因而析象力好。

本文仅对助熔剂 NaCl-CdCl₂ 对 CdS : Cu, In 结晶状态的作用规律进行了探讨。它们是否适用于其他体系,是一个值得进一步研究的课题。

参 考 文 献

- [1] Hisamara, Masabumi, JPN. Xokai TOKKYO JP' %, 133, 454.
[2] 山本亚津子, 特开, 昭 59-148062.
[3] 段淑贞、乔芝郁, 熔盐化学—原理和应用, 北京, 冶金工业出版社, P3(1990).

STUDY OF EFFECT OF NaCl—CdCl₂ FLUX ON CRYSTALLINE STATE OF POLYCRYSTALLINE CdS : Cu, In

Cui Donglin Gao Shengli

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

In this paper effect of mixed flux NaCl—CdCl₂ on crystalline state of the polycrystal of CdS : Cu, In has been studied and conclusions drawn from this are as follows.

1) With increasing content of NaCl—CdCl₂ flux in oven charge the crystal grain size distribution of CdS : Cu, In polycrystal narrows gradually, numerical average diameter of grains changes and shows a maximum, shapes of grain tend to regular state and surfaces smooth under condition of fixing other factors.

2) The good crystalline state is one of important reasons which CdS : Cu, In polycrystal has better photoelectrical properties and is moisture-resistant.

Keywords : polycrystal flux photosensitive cadmium sulfide