Vol. 18, No. 9 Sep.,2002

, 研究简报

溶剂热合成法制备(Zn, Hg)S 微晶和薄膜

李雪梅 杨延钊 孙思修* 郭今心 钟红梅 李大枝 (山东大学化学与化工学院,济南 250100)

关键词:	溶剂热合成	硫化物	微晶	薄膜
分类号:	0614.24			

近年来,由于 II ~ VI 族半导体纳米材料的特殊 物理、化学性质及其在半导体、光学器件、激光二极 管、IR 探测器等方面的广泛应用,它们的制备和表 征引起了人们越来越大的兴趣^[1-11]。现在(Zn, Hg)S 微晶正被广泛而深入的研究和应用。例如:一种发 蓝光的激光二极管已经设计成功,它包含一夹在两 衬层间的活性层,无论是在衬层还是在活性层中都 包含有 (Zn, Hg) S^[5]。Sugao 也曾报道过一种以 (Zn, Hg)S 为基础的半导体激光器件^[6]。Parkin 曾用 MCl₂ (M = Zn, Cd, Hg) 和 Li₂E(E = O, S, Se, Te) 混合热解 法制备 ME 或 M_xM',S^[8],但大多数是无定形粉体。

本文研究了不同溶剂条件下用溶剂热合成法通 过硫氰络合物分解制备(Zn, Hg)S 微晶和薄膜,并用 XRD、TEM、SEM 等手段加以表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ZnCl₂, NH₄SCN, HgCl₂ 及各种溶剂均为分析纯; 去离子水。D/Max-γA 型 X 射线衍射仪(日本理学); JEM-100CXII 型投射电子显微镜(日本电子公司); S-520 扫描电子显微镜(HITACHI, 日本); 聚四氟乙 烯作内衬的高压釜。

1.2 基片的处理

基片为玻璃。处理方法如下:

- (1) 在浓 NaOH 中煮 30min;
- (2) 在王水中浸泡 2h;
- (3) 用去离子水冲洗数次;

(4) 乙醇冲洗数次后晾干。

1.3 实验方法

将适量的 HgCl₂ 溶于 NH4NCS 溶液, 再与 ZnCl₂ 溶液混合(物质的量之比: HgCl₂: ZnCl₂: NH4NCS = 1: 1:4), 搅拌, 得白色 ZnHg(SCN)4 沉淀。经过滤、洗 涤、干燥后, 取定量 ZnHg(SCN)4 元高压釜中, 加人 溶剂, 密闭高压釜。将高压釜置于烘箱中在 180℃下 反应 24h, 然后自然冷却至室温, 打开高压釜将所得 沉淀分别用乙醇、稀醋酸、去离子水、等反复洗涤数 次后, 过滤、干燥。

薄膜的制备将基片预先放入高压釜中。

2 结果与讨论

2.1 微晶

不同溶剂下, (Zn, Hg) S 纳米晶的 X 射线衍射 谱如图 1 所示: 将图 1 与标准卡片^[12, 13]对照。图 1a 中 d 值在 3.170, 2.382, 1.903, 1.586 处有衍射峰, 说明在水中所制得的样品不纯,有六方 HgS 存在。 图 1b 中 d = 3.367, 2.909, 2.062, 1.758, 1.684, ---处的衍射峰,图 1c 中 d = 3.356, 2.905, 2.052, 1.737, 1.665, 1.442 处的衍射峰,图 1d 中 d = 3.341, 2.891, 2.039, 1.737, 1.665, 1.442 处的衍射 峰分别对应于 (Zn, Hg) S 在 (111), (200), (220), (311), (222), (400)处的衍射峰。经计算得 b, c, d 中 的晶粒为立方相,晶胞参数 a 均为 0.58nm,与文献 值^[12]基本一致。b, c, d 图中未观察到杂质峰。XRD 表明溶剂的性质对产物的质量有很大影响。在本文

收稿日期:2002-04-28。收修改稿日期:2002-07-01。 国家自然科学基金资助项目(No. 20171029)及山东省优秀中青年科学家科研奖励基金。

*通讯联系人。E-mail: ssx@ sdu. edu. cn

第一作者:李雪梅,女,27岁,博士研究生;研究方向:液-液萃取及无机材料的制备。

· 962 ·



- 图 1 不同溶剂中所得产物的 XRD 谱图
- Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of (Zn, Hg)S obtained at different solvents

Solvents: a: water; b: ethanol; c: *n*-heptane; d: tetrachloromethane

所用的几种溶剂中水的极性最大,在水中锌、汞均存 在一定程度上的水解。在相同条件下,汞的水解程 度要比锌强,这就导致部分 Hg²⁺水解形成 HgO 或其 他水解产物,使得汞部分聚集。HgO 在温度较高的 情况下与 SCN⁻作用形成 HgS, HgS 部分聚集而产生 六方 HgS 的相,在其他溶剂中不存在这一问题,因 此在水做溶剂时会出现六方 HgS 的相。

产物的尺寸和形貌可由透射电子显微镜(TEM) 观察。图 2(a, b, c, d)是利用溶剂热合成法在不同溶 剂中制备的透射电镜照片。溶剂的性质如介电常 数、极性、授受电子能力、黏度、临界温度和压力等因 素影响着离子在溶液中的溶解和运输^[14]。溶解性是 生成产物的动力学因素和热力学控制因素,是晶格 构建的先决条件。溶剂对产物颗粒尺寸及形貌的影 响可从图 2 中明显看出:在水、乙醇等高介电常数的 溶剂中,产物粒子聚集较明显,颗粒大,其中乙醇只 能给出薄片状的产物;在正庚烷、四氯化碳等低介电 常数的溶剂中,颗粒相对较小且均匀。在本文中,粒





Fig. 2 Photos of transmission electron microscopy (TEM) of (Zn, Hg)S obtained at different solvents Solvents: a: water; b: ethanol; c: n-heptane; d: tetrachloromethane

子在不同溶剂中的尺寸及形貌改变的原因, 一方面 可能是在不同的溶剂中成核粒子按不同方向进行, 从而影响了粒子的聚集方式, 导致了粒子的形状的 改变; 另一方面可能是不同介电常数的有机溶剂影 响了粒子的尺寸, 低介电常数的有机溶剂(如四氯化 碳、正庚烷)较高介电常数的溶剂(如水、乙醇)得到 的粒子尺寸小, 可能是硫化物微粒核在低介电常数 的溶剂中更稳定, 从而阻碍了 Ostwald 成熟过 程^[15]。当 ZnHg(SCN)₄ 分解成(Zn, Hg)S 后, 溶液中 存在以下平衡:

 $(Zn, Hg)S_{crystallite} \leftrightarrow Zn_{sol.}^{2+} + Hg_{sol.}^{2+} + S_{sol.}^{2-}$ (1)

以上平衡关系是晶粒尺寸和溶剂介电常数的函数。从小晶粒向大晶粒的转化是一个时间的函数, 也就是所谓的 Ostwald 成熟。从理论上讲,在低介电 常数的溶剂中,由于所溶解的离子比在高介电常数 的溶剂 (如水)中更不稳定,(1)式中的平衡向左移 动,因此成熟速度降低,那么小晶粒的存在时间就 长,因此所得产物颗粒较小。

2.2 薄 膜

图 3 是在正庚烷中所制得的 (Zn, Hg) S 薄膜的 XRD。从图上可以看出位于 d = 3.397, 2.940, 2.073, 1.766 处的衍射峰分别对应于 (Zn, Hg) S 的 (111), (200), (220) 和(311) 的衍射峰, 经计算可得 其晶胞参数为 0.59nm。



图 3 正庚烷溶剂中所得的(Zn, Hg)S薄膜的 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) pattern of (Zn, Hg)S thin film obtained in *n*-heptane

正庚烷溶剂中所得的 (Zn, Hg) S 薄膜的形貌是 用 S-520 扫描电子显微镜观察的, 如图 4 所示: 膜的 均匀度较好, 呈均匀的多孔状。

3 结 论

利用溶剂热合成法在不同溶剂制得了立方







(Zn, Hg) S, 除水中有杂质外, 其余溶剂中的产物都 较纯, 但溶剂的性质 (如介电性质) 对产物的大小和 形貌有较大影响。同时在正庚烷溶剂中得到了均匀 度好、呈多孔状的薄膜。

参考文献

- Murray C. B., Kagen C. R., Bawendi M. G. Science, 1995, 270, 1335.
- [2] WANG Wen-Zhong, GENG Yan, YAN Ping et al J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 4062.
- [3] SHU Lei(舒 磊), YU Shu-Hong(俞书宏), QIANG Yi-Tai
 (钱逸泰) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 1999, 15(1), 1.
- [4] Tito Trindate, Paul O'Brien, Nigel L. Pickett. Chem. Mater., 2001, 13, 3843.
- [5] Mark Green, Paul O'Brien. Chem. Commun., 1999, (22), 2235.
- [6] Sugao, Shigeo Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06, 21, 572[P], 1994.
- [7] DING Tie(丁 铁), LIU Ren-Mao(刘仁貌), ZHANG Zu-De(张祖德) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities), 2000, 21(3), 344.
- [8] Henshaw G., Pakin I. P., Shaw G. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, (2), 231.
- [9] Alexander Eychmüller J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 6514.
- [10]WANG Ying(王 英), CHENG Jie-Sheng(陈接胜), YU Shao-Fang(于少芳) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities), 2000, 21(2), 165.

· 963 ·

٠	964	•	
---	-----	---	--

[11]YANG Bo(杨 柏), HANG Jin-Man(黄金满), HAO En-Cai(郝恩才) et al Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities), 1997, 18(7), 1219.
[12] JCPDS No. 2-0463.

[13] JCPDS No. 6-0256.

[15] Rossetti R., Ellison J. L., Gibson J. M. et al J. Chem. Phys., 1984, 80(9), 4464.

Preparation of (Zn, Hg)S Crystallite and Thin Film by Solvothermal Synthesis

LI Xue-Mei YANG Yan-Zhao SUN Si-Xiu^{*} GUO Jin-Xin ZHONG Hong-Mei LI Da-Zhi (School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

The crystallite and thin film of (Zn, Hg) S at different solvents were prepared by thermolysis of thiocyanoto complexes. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The results of these studies show that the properties of solvents are important in controlling the sizes and shapes of the final products.

Keywords: solvothermal synthesis sulfide crystallite thin film

^[14]Sheldrick W. S., Wachhold M. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36(2), 206.