

K, Na 掺杂 Cu-S 纳米晶的水热合成及对结构、性能的影响*

万步勇^{1)2)†} 苑进社¹⁾²⁾ 冯庆¹⁾²⁾ 王奥¹⁾

1) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 400047)

2) (重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 400047)

(2013 年 4 月 12 日收到; 2013 年 5 月 7 日收到修改稿)

利用水热合成技术, 分别以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 硫粉为铜源和硫源, 以 KOH 或 NaOH 为矿化剂, 成功合成了 Cu_2S 纳米晶体和碱金属离子掺杂的 KCu_7S_4 纳米线和 NaCu_5S_3 微纳米球. 通过 X 射线衍射 (XRD)、电子能谱 (EDS)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和高分辨率透射电镜 (HRTEM) 对产物的结构和形貌进行了表征和分析. 结果显示: KOH 含量低于 1 g 或 NaOH 低于 2 g 时, 产物为斜方辉铜矿 Cu_2S ; 高碱含量 (不低于 3 g) 时, K 或 Na 离子成功掺入产物结构中, K 掺杂产物为纯净的四方相 KCu_7S_4 , 单晶结构, 尺寸均匀, 长度可达几十微米的纳米线; Na 掺杂未改变产物的形貌, 形成六方晶系结构的 NaCu_5S_3 . 产物的形成和生长与反应温度、反应时间和矿化剂密切相关. 并讨论了 Cu_2S 纳米晶及其掺杂纳米晶的形成机理及掺杂机理. 最后研究了碱金属离子掺杂对产物的光学性能的影响, 漫反射光谱显示 Cu_2S , KCu_7S_4 和 NaCu_5S_3 纳米晶的光学带隙分别为 1.21 eV, 0.49 eV 和 0.42 eV, K^+ 和 Na^+ 的掺杂, 极大的改变了产物的光学特性.

关键词: KCu_7S_4 , NaCu_5S_3 , 水热法, 掺杂

PACS: 81.07.-b, 81.07.Bc, 81.10.Dn, 81.16.Be

DOI: 10.7498/aps.62.178102

1 引言

金属硫化物纳米材料因具有优异的光电特性而成为太阳能转换、光电器件、催化等前沿领域的研究热点^[1-3]. Cu_2S 作为一种窄带隙半导体 ($E_g = 1.21$ eV) 纳米材料, 呈现出不同的形貌, 如纳米线^[4], 纳米花^[5], 纳米盘^[6] 等, 在太阳能电池、场发射、催化、光开关等领域呈现出奇异性^[7-9]. 同时, Cu_2S 相关的多元化合物纳米材料由于其特异的物理化学性质, 引起了人们的广泛兴趣和关注. 碱金属离子掺入 Cu-S 晶格体系, 根据含量不同, 铜离子具有不同的配位数^[10], 具有不同的铜原子位置 (记为 Cu(I) 和 Cu(II)), 形成不同结构的三元硫化物. 如 K-Cu-S 体系^[10]: KCu_4S_3 包含正

四面体 $[\text{CuS}_4]$ 组成的双层体系, 双层之间由 K 原子隔开; KCu_3S_2 结构, 两个 Cu(II) 原子连接柱状 $[\text{Cu(I)}_4\text{S}_4]$ 形成链, 链与链之间以 K 原子分开; 而 KCu_7S_4 中, Cu(II) 原子与最近邻的三个 S 原子构成四面体 $[\text{Cu(II)S}_3]$, Cu(II)-Cu(II) 之间形成平行于 c 轴的 Z 字链. Z 字链连接柱状 $[\text{Cu(I)}_4\text{S}_4]$ 形成准四方通道, K 原子被包围其中, 形成四方晶型结构. 不同结构表现出不同的性质, 如具有准一维结构的 KCu_7S_4 表现出低温相变和电阻反常现象^[11]. 一般而言, 铜离子具有 +1 和 +2 价混合价态的化合物, 如 $\text{Na}_7\text{Cu}_{12}\text{S}_{10}$ 和 KCu_4S_3 , 呈金属性; 而只具有 +1 价的化合物, 如 NaCu_3S_2 , NaCu_5S_3 和 KCu_7S_4 , 则表现出半导体性^[12,13].

众所周知, 纳米材料的性质与材料结构和制备方法密切相关, 现有报道, 碱金属 - 铜双金属硫化

* 国家自然科学基金 (批准号: 61106129, 61274128)、重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2012jjA50024) 和重庆市教委科技项目 (批准号: KJ130603) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wanbuyong@cqu.edu.cn

物材料主要以熔融法为主, 很难获得纯净的单相产物. Noren^[14] 和 Hwu^[15] 等人分别用电化学方法合成了 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$; 2010 年, Liu 小组^[16] 采用复合碱媒介法制备了 KCu_3S_2 纳米结构. Effenberger 等^[17] 将铜粉置入 Na_2S 溶液中在 140°C 水热反应 5 天获得了 NaCu_5S_3 , 但未对产物进行表征; 有报道^[10] 称 Boller 采用水热法合成了 $\text{KCu}_{7-x}\text{S}_4$ ($x \sim 0.6$), 遗憾的是, 其实验结果并没有对外公开. 除此以外, 水热合成 K(或 Na)-Cu-S 三元化合物未见其他相应报道. 据我们所知, 迄今为止, 还未见 KCu_7S_4 和 NaCu_5S_3 纳米材料的水热合成和表征的详细报道. 本文, 在采用水热法合成 Cu_2S 纳米晶的基础上, 通过调整碱含量 (KOH 或 NaOH), 一步实现了 K, Na 离子的原位掺杂, 获得了 KCu_7S_4 和 NaCu_5S_3 纳米晶体, 并对产物进行了表征和光学性质测试, 讨论了产物的掺杂形成机理.

2 实验

所用实验试剂均为分析纯 (A.R.), 未经进一步提纯, 实验用水为去离子水, 采用水热法制备 Cu_2S 及其 K, Na 掺杂 Cu-S 纳米晶材料, 分别以氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 单质硫 (S) 为铜源和硫源, 以 KOH 或 NaOH 为矿化剂, 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为还原剂. 首先将 2 mmol 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol 的硫粉和一定量的矿化剂 KOH 或 NaOH 放入 25 ml Teflon 罐中, 再加入 10 ml 去离子水和 1 ml $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并放入磁力搅拌子, 然后将密封的 Teflon 罐放入不锈钢高压釜中, 置于磁力加热板上 (Model C-MAG HS 10, IKA, 德国) 反应. 转速设定: 500 r/min, 温度: 150°C — 200°C , 时间: 15—62 h. 反应结束后自然冷却至室温, 固液分离, 用去离子水反复清洗以去除附着在产物上的碱, 直至清洗液 PH 为中性, 再用无水乙醇清洗 2—3 次, 得到固体产物, 在 60°C 的烘箱中干燥 10 h 得到实验所需样品.

利用 X 射线能谱 (EDS) 和 X 射线衍射 (XRD) 来检测样品的物相和成分, X 射线能谱仪是钨灯丝扫描电镜 (SEM, TESCAN, VEGAII, LMU) 自带的, X 射线衍射仪为日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu 靶, $\lambda = 0.1540598 \text{ nm}$), 扫描速度: $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围: 10° — 60° . 采用场发射扫描电镜 (FEI Nova 400 Nano SEM)、透射电镜 (TEM, JEM-200CX) 和高分辨透射电镜 (HRTEM, JEM-2010, JEOL) 分析产物的形貌, 选取电子衍射

(SEAD) 解析样品结构. 利用 Hitachi U-4100 型紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR) 测量产物的漫反射光谱.

3 结果与讨论

3.1 KOH 含量对产物的影响

以 KOH 为矿化剂制备产物, 不同 KOH 含量对产物晶型和结构的影响如图 1(b) 所示. 图 1(a) 和 (c) 分别给出了 Cu_2S 和 KCu_7S_4 的标准 XRD 图谱. 实验发现, KOH 含量为 0—0.5 g 时, 产物为纯净的 Cu_2S 纳米晶, 所有的衍射峰均对应着斜方相辉铜矿的标准衍射峰 (JCPDS: 23-0961; $a = 13.50 \text{ \AA}$, $b = 27.32 \text{ \AA}$, $c = 11.85 \text{ \AA}$). KOH 含量增加到 1 g 时, 结晶变差, 这可能因为产物处于中间过渡状态, 影响了产物结晶. 进一步增加 KOH 含量, 到达 3 g 时, 形成纯净的四方相 KCu_7S_4 结构, 结晶良好. 计算得到晶格常数分别为: $a = 10.168 \text{ \AA}$, $c = 3.833 \text{ \AA}$, 所有的衍射峰和晶格常数均与标准的 KCu_7S_4 的 XRD 图谱 (JCPDS: 83-0357) 一致. 实验结果表明, 在 KOH 含量为 3 g 时, 溶液中的 K 离子成功植入了 Cu-S 的晶格中, 并引起结构相变形成了四方相的 KCu_7S_4 . 产物的 (110) 衍射峰明显增强, 晶体择优生长, 主要以 (110) 面暴露于晶体表面.

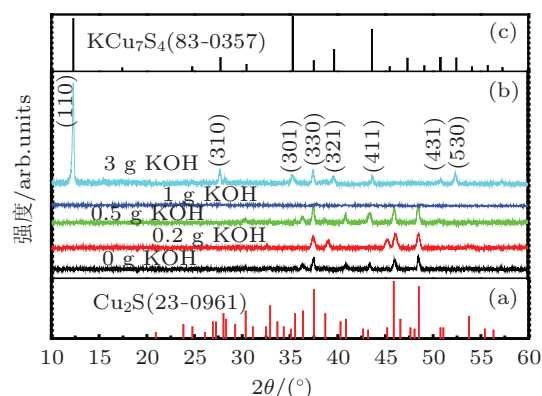


图 1 不同 KOH 含量合成的产物 XRD 图谱 (合成温度为 150°C , 合成时间为 15 h) (a) 标准辉铜矿 Cu_2S 的 XRD 图谱 (JCPDS: 23-0961); (b) 不同 KOH 含量产物的 XRD 图谱; (c) 标准 KCu_7S_4 图谱 (JCPDS: 83-0357)

图 2 给出了水热合成 Cu_2S 和 KCu_7S_4 的形貌图. 如图 2(a) 和 (b) 所示, KOH 含量低于 1 g 时, 辉铜矿 Cu_2S 是由羽毛状小片团聚而形成的微纳米球. EDS 显示产物中只含 Cu 和 S 两种元素, 说明获

得的产物为纯净的 Cu_2S 纳米晶. 图 2(c) 和 (d) 给出了 KOH 含量为 3 g 条件下合成 KCu_7S_4 的 SEM 图, K^+ 掺杂取代了 Cu_2S 中的部分 Cu^+ , 不仅改变了产物的晶体结构, 而且影响产物形貌, 形成纳米线, 直径为 100—300 nm, 长度可达几十个微米, 表面清洁, 尺寸均匀. EDS 显示产物中含 K 元素, 表明 K^+ 成功掺入了产物中 (图谱中的 Si 元素来源于硅衬底). Cu_2S 的透射电镜表征结果进一步印证了 Cu_2S 的微米球由像羽毛状的小片团聚而成 (图 3(a) 和 (b)), “羽毛” 宽为 20—40 nm, 长为 150—400 nm.

Cu_2S 的 SEAD 图谱显示为多晶衍射环. KCu_7S_4 纳米线的透射电镜表征显示纳米线表面清洁、光滑, 尺寸均匀, 纳米线端头平整 (图 3(d)). 图 3(e) 所示为取自图 3(d) 中虚线框中的高分辨率透射电镜图片. 结晶学分析显示, KCu_7S_4 正方晶格的 (1 1 0), (1 0 1) 和 (2 1 1) 晶面间距分别为 0.7198 nm, 0.3615 nm 和 0.2978 nm, 其对应的选区电子衍射能谱 (图 3(f)) 显示为 $[-1\ 1\ 1]$ 晶带轴, KCu_7S_4 纳米线沿 $\langle 1-12 \rangle$ 晶向生长.

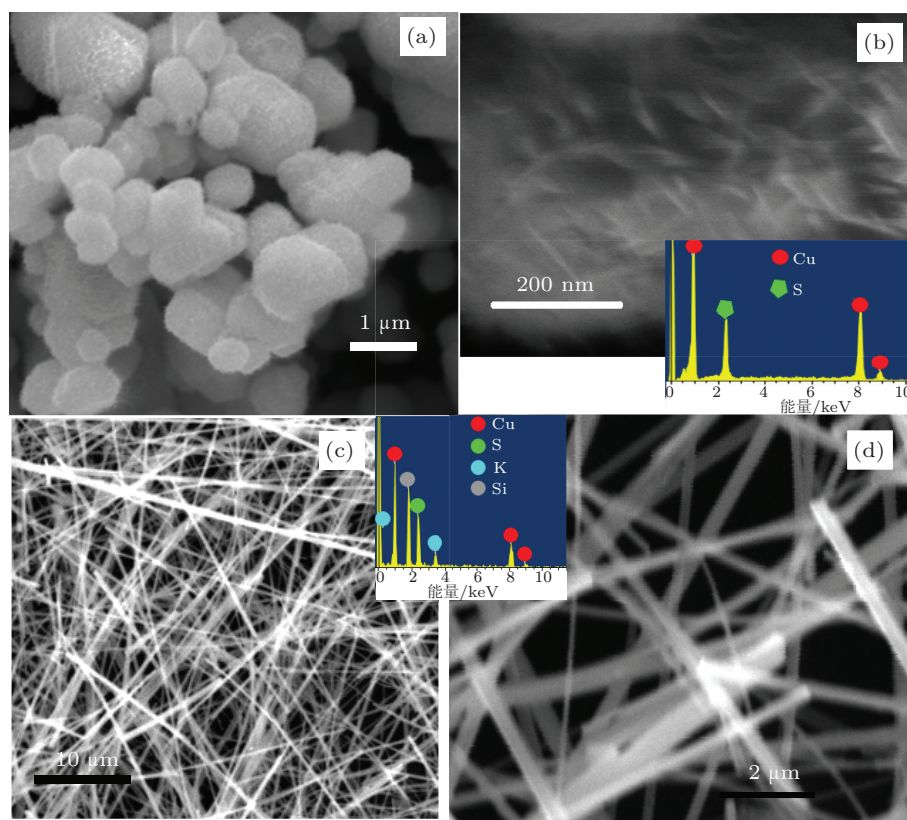


图 2 产物 Cu_2S 和 KCu_7S_4 的形貌图 (合成 Cu_2S 和 KCu_7S_4 时 KOH 含量分别为 0.5 g 和 3 g, 合成温度为 150 °C, 合成时间为 15 h) (a) Cu_2S 的 SEM 图; (b) 放大的 SEM 图 (插图为 Cu_2S 的 EDS 图谱); (c) KCu_7S_4 的 SEM 图; (d) 放大的 SEM 图 (插图为 KCu_7S_4 的 EDS 图谱)

3.2 NaOH 含量对产物的影响

以 NaOH 为矿化剂, 实验过程相同, 产物的 XRD 图谱如图 4 所示. 实验结果显示, 合成时间小于 36 h, 产物均没有 XRD 衍射峰, 结晶差. 与以 KOH 为矿化剂一样, 在 NaOH 含量较低 (小于 2 g) 时, 产物为斜方相辉铜矿 Cu_2S 纳米晶, NaOH 含量为 3 g 时, Na^+ 成功掺入了 Cu-S 的晶格, 产物的 XRD 的衍射峰位对应着标准 NaCu_5S_3 (图 4(c)) 的衍射峰, 为六方晶系结构 (JCPDS: 78-0613), 晶格常数为: $a = 6.978 \text{ \AA}$, $c = 7.209 \text{ \AA}$. 位于 2θ 为 43.55° 和

50.30° 附近的峰为单质铜的 (111) 和 (200) 面衍射峰, 产物的表面含有零价的铜杂质, Na^+ 取代 Cu^+ 后, 过量的铜离子被 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原为零价单质铜, 形成纳米晶附着在 NaCu_5S_3 上.

图 5 给出了以 NaOH 为矿化剂合成的 Cu_2S 和 NaCu_5S_3 的形貌图. 低 NaOH 含量 (小于 2 g), 产物以纳米片团聚而成的微米球 (图 5(a)), 与 KOH 条件下所得产物形貌一致. 高 NaOH 含量 (不低于 3 g) 时, Na^+ 掺入 Cu-S 晶格中, 使晶体结构转变成六方晶体结构, 却并没有引起产物形貌的明显变化 (图

5(c)). 这与 K^+ 掺入 $Cu-S$ 系晶格中形成纳米线不同 (如图 2(c) 和 (d)), 这可能与 KCu_7S_4 与 $NaCu_5S_3$ 中铜离子具有不同的配位数、形成不同的晶体结构有关. 产物的 EDS 图谱 (图 5(b) 和 (d)) 显示, 1 g NaOH 含量条件下, 只含有 Cu 和 S 两种元素,

产物为纯净的 Cu_2S 纳米材料; 3 g NaOH 含量条件时, 产物除有 Cu 和 S 元素外, 还含有 Na 元素 (其中 O 元素来源于产物表面吸附氧或测试腔体内的氧), Na 离子成功掺入了产物中, 形成 Na-Cu-S 纳米结构, 这与 XRD 的结果一致.

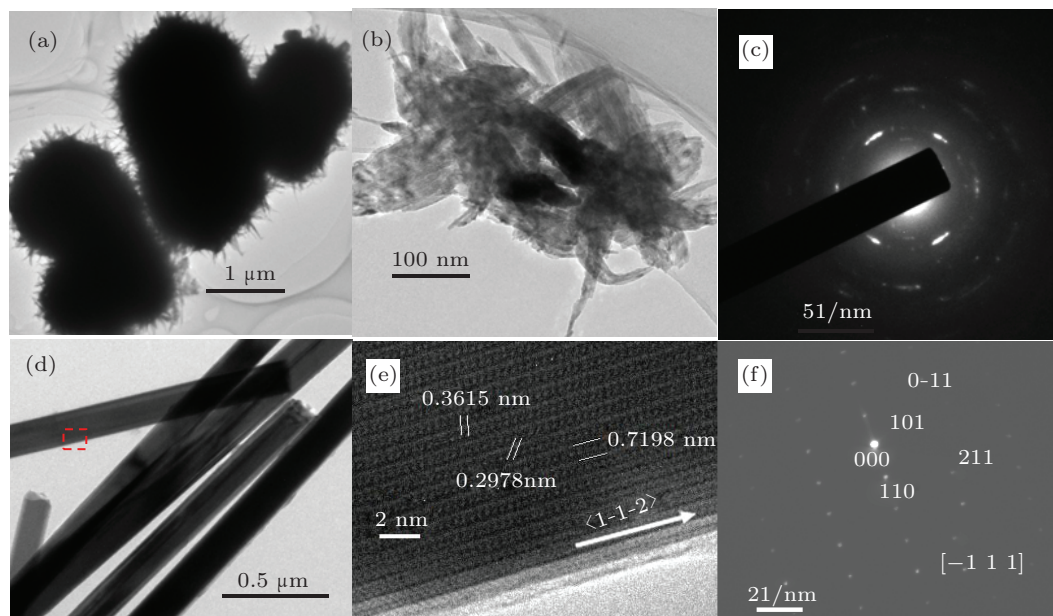


图3 Cu_2S 和 KCu_7S_4 的透射电镜表征 (合成 Cu_2S 和 KCu_7S_4 时 KOH 含量分别为 0.5 g 和 3 g, 合成温度为 $150^\circ C$, 合成时间为 15 h) (a) Cu_2S 的 TEM 图; (b) 打散的 Cu_2S 的 TEM 图; (c) Cu_2S 的电子衍射 (SEAD) 图谱; (d) KCu_7S_4 的 TEM 图; (e) 取自 (d) 中虚线框中的 HRTEM 图; (f) KCu_7S_4 的 SEAD 图谱

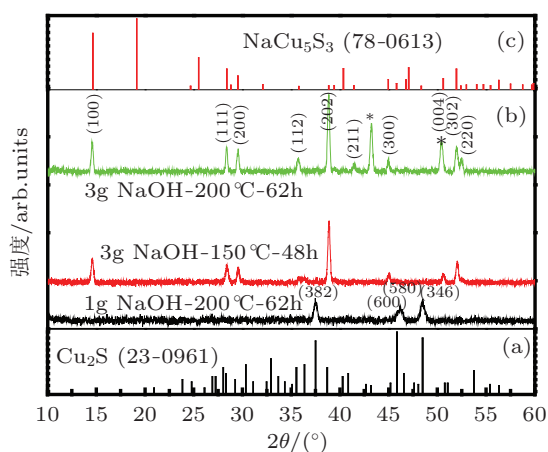


图4 不同 NaOH 含量条件下合成的产物 XRD 图谱 (a) 标准辉铜矿 Cu_2S 的 XRD 图谱 (JCPDS: 23-0961); (b) 不同 NaOH 含量下产物的 XRD 图谱, 星号 (*) 标示为 Cu 杂质峰; (c) 标准 $NaCu_5S_3$ 图谱 (JCPDS: 78-0613)

3.3 反应温度和时间对产物的影响

图 6 给出了不同温度和时间条件下, 合成产物

的 SEM 分析. 在 0.5 g KOH 含量下, 在 $150^\circ C$ 反应 15 h, Cu_2S 纳米晶粒团聚球的尺寸为 200—500 nm, 随着反应温度的升高和反应时间的延长, 团聚球尺寸增大, 到 $200^\circ C$ 反应 62 h, 团聚球的尺寸增大到 500—4000 nm 左右, 如图 6(a) 和 (b) 所示; 3 g KOH 含量时, $150^\circ C$ 反应 15 h, 产物 KCu_7S_4 为线状, 直径约为 200 nm, 长度可达 50—60 μm (图 6(c)), 当温度为 $200^\circ C$ 反应时间为 24 h, 纳米线变粗, 变短, 更“柔软”, 并伴有小的纳米颗粒附着在纳米线表面 (图 6(d)). 在 NaOH 为矿化剂时, 无论合成的 Cu_2S 还是 $NaCu_5S_3$ 均是纳米片团聚而成的球型颗粒, 如图 6(e)—(g) 所示. 随着反应温度升高, 反应时间的增加, 团聚球尺寸从 200 nm 左右增大到 3 μm 左右. 实验结果显示反应温度和时间对产物尺寸的影响符合奥斯熟化过程 (ostwald ripening)^[18], 经结晶—溶解—重结晶过程, 小晶粒不断溶解消失, 大晶粒不断长大.

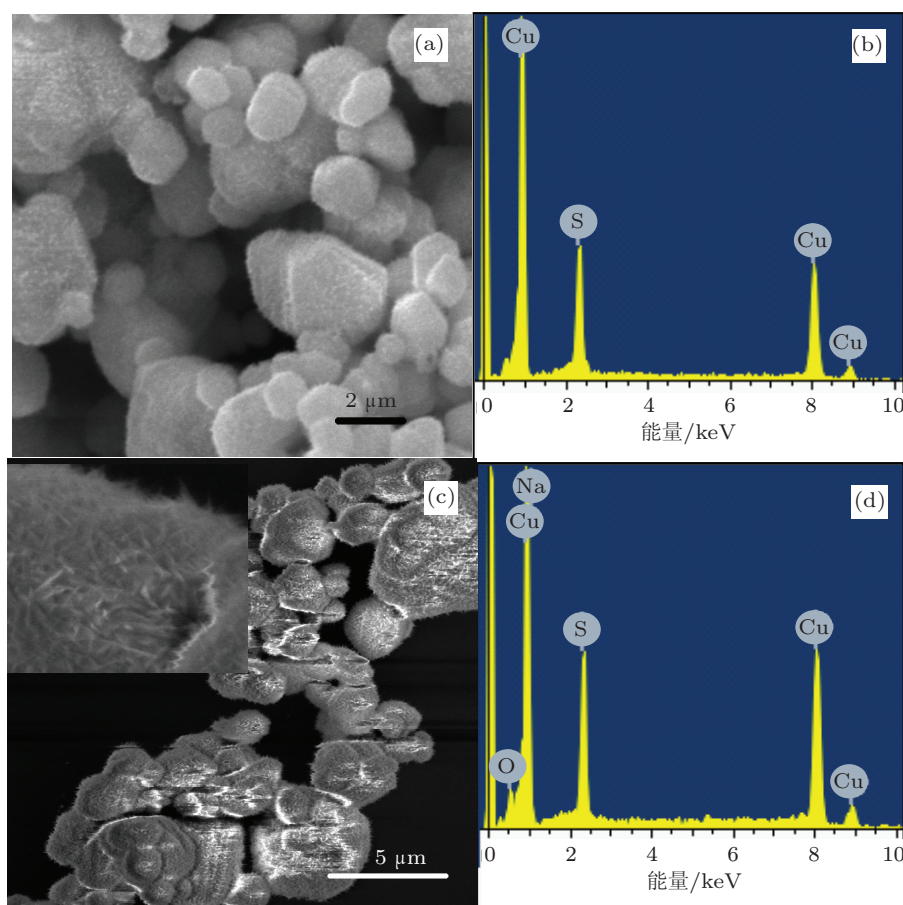


图5 产物 Cu_2S (1 g NaOH 200 °C 62 h) 的 SEM 图片 (a) 和 EDS 图谱 (b), 产物 NaCu_5S_3 (3 g NaOH 200 °C 62 h) 的 SEM 图片 (c) 和 EDS 图谱 (d), (c) 中的插图为放大的 NaCu_5S_3 的 SEM 图片

3.4 矿化剂对产物晶型的影响

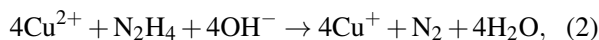
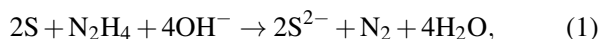
综上结果显示, 较高含量 KOH 或 NaOH 为矿化剂能实现碱金属离子 (K^+ 或 Na^+) 掺入 Cu-S 晶格, 形成碱金属的双金属硫化物纳米材料. 为了进一步探索碱金属离子掺杂的影响因素, 水热环境中, 采用不同的碱金属离子矿化剂, 研究对产物的影响, 结果如图 7 所示, 图中位于 2θ 为 43.55° 和 50.30° 附近的峰为杂质铜的 (111) 和 (200) 衍射峰. 反应溶液中, 同时加入 NaOH 和 KOH (各为 3 g) (图 7(a)), 产物为纯的 NaCu_5S_3 , Na^+ 在与 K^+ 的竞争中, 具有优势, 更易掺入 Cu-S 形成六方晶系结构, 同时排斥 K^+ 的掺入. 反应 NaOH 溶液中加入 2 ml 无水乙醇, 对产物结构几乎没有影响 (图 7(b)). 以同等量 (K^+) 的 KNO_3 替代 KOH, 不能形成 KCu_7S_4 , 而是得到六方相的 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 纳米晶 (JCPDS: 23-0961)(图 7(c)), 表明强碱性环境对碱金属离子的植入至关重要. 以同等量的 LiNO_3 替换 NaOH 或 KOH, 碱金属离子 Li^+ 未能掺入 Cu-S 体系形成 Li-Cu 的双金属硫化物,

产物为四方辉铜矿 (Cu_2S) 结构 (JCPDS: 72-1071) (图 7(d)). 这除与没有强碱性环境有关以外, 可能还受产物晶型结构的影响, 据我所知, 迄今为止还未见 Li-Cu-S 的二元金属硫化物结构的相关报道, 这可能与锂元素具有小的离子半径和强的离子极化有关 [19].

3.5 产物的形成机理及 K, Na 掺杂机理初探

液相合成金属硫化物纳米材料往往涉及两个过程 [20]: 一是形成过饱和溶液, 二是纳米晶粒的成核和生长. 首先, 水热环境下, N_2H_4 将零价硫和二价铜离子分别还原为 S^{2-} 和 Cu^+ 离子, S^{2-} 和 Cu^+ 结合形成 Cu_2S 晶粒, 或溶液中的 K^+ , Na^+ 部分取代 Cu^+ 形成 Na, K 掺杂的 Cu-S 结构. 与乙二胺一样, 联氨分子具有较强的螯合配位能力 [21], 可与金属离子络合, 形成氨基络合阳离子 $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}$ 或 $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^+$, 影响溶液中反应速度, 控制晶粒的成核

和生长速度. 其反应方程式可表述为



产物的最终形貌主要取决于晶粒的成核和生长. 过饱和溶液的形成, 生成大量的 Cu_2S 晶核, 在晶体生长的初始阶段, 这些作为“种子”的晶核沿各自的方向生长, 形成像花一样的形貌^[5]. 实验发现, KOH 或 NaOH 含量直接决定了 K 或 Na 离子是否成功掺入 Cu-S 体系, 影响产物的结构和形貌, 存在控制掺杂的碱 (KOH 或 NaOH) 含量临界值. 反应

体系中, 碱既作为矿化剂起媒介作用, 又作为反应物参与产物的结构重建. 虽然其存在临界值的原因或机理还待进一步深入研究, 但我们发现, 碱金属离子的掺入对产物的结构和形貌都产生了极大的影响. K 离子掺入 Cu-S 体系, 形成四方 KCu_7S_4 晶体, 生长成纳米线, 现有报道^[22], KCu_7S_4 均为准一维结构, 形成线状产物. KCu_7S_4 晶格中 Cu(II) 的 Z 字链结构使其晶体易发生择优生长, 形成纳米线. $NaCu_5S_3$ 具有 $[NaS_6]$ 八面体, $[Cu(I)S_2]$ 准线性配位和 $[Cu(II)S_3]$ 三方锥三种不同的配位多面体结构, 这些结构连接形成六方密堆积结构, 呈短柱状^[23]. 因此 Na 掺入 Cu-S 体系中, 并未改变产物的形貌, 产物为羽毛状的纳米片团聚而成的微纳米球.

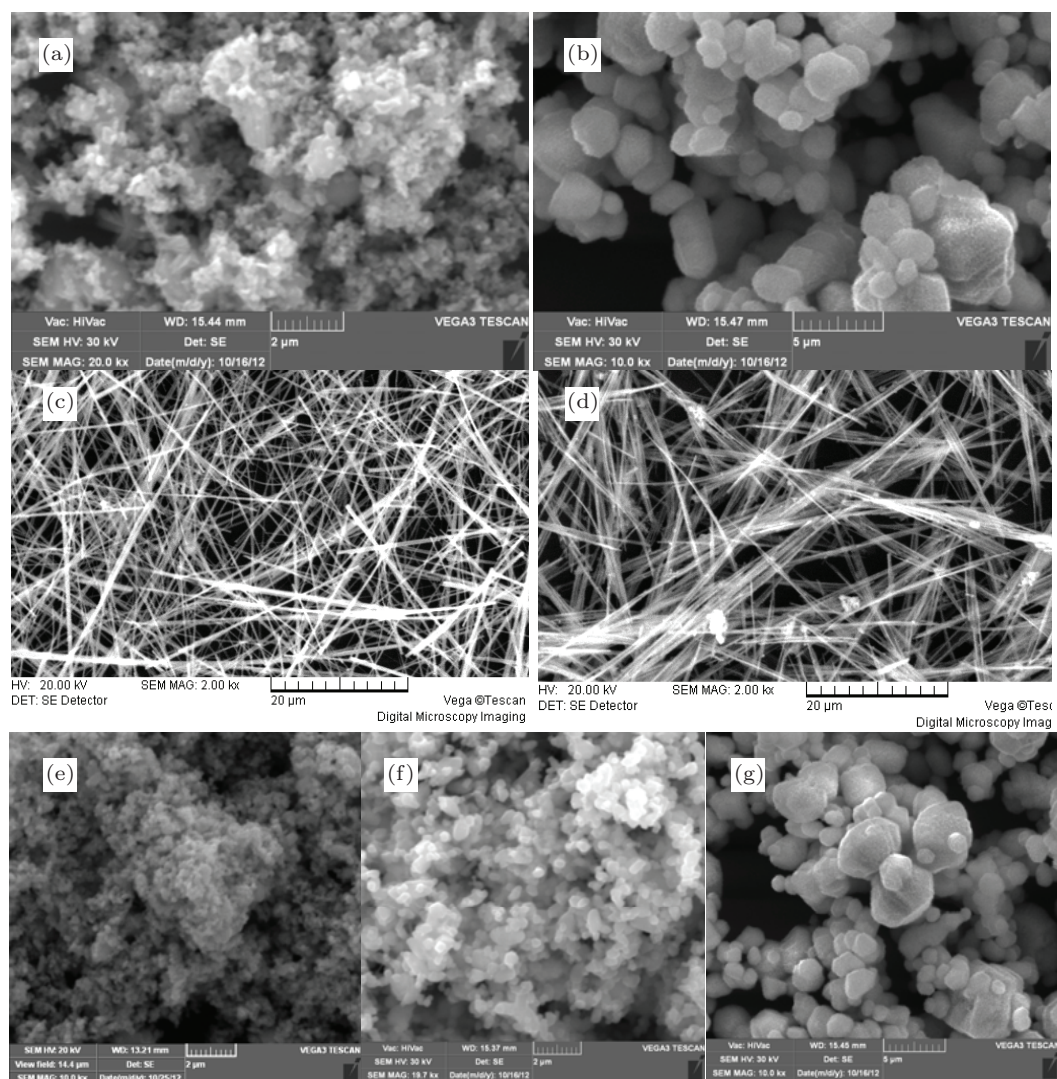


图6 不同合成温度和反应时间下, 合成的产物的 SEM 图片 (a) Cu_2S -0.5 g KOH, 150 °C, 15 h; (b) Cu_2S -0.5 g KOH, 200 °C, 62 h; (c) KCu_7S_4 -3 g KOH, 150 °C, 15 h; (d) KCu_7S_4 -3 g KOH, 200 °C, 24 h; (e) Cu_2S -1 g NaOH, 150 °C, 15 h; (f) $NaCu_5S_3$ -3 g NaOH, 150 °C, 48 h; (g) $NaCu_5S_3$ -3 g NaOH, 200 °C, 62 h

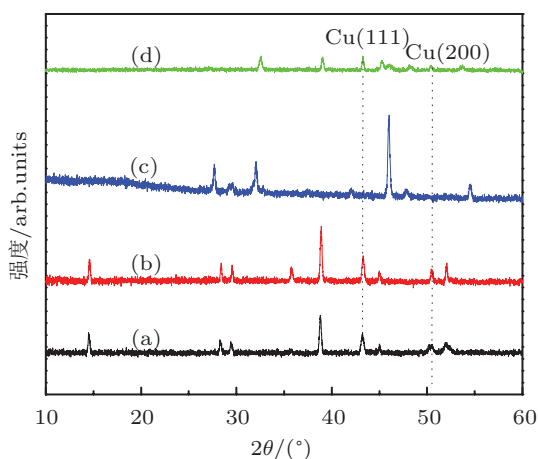


图7 不同矿化剂合成产物的XRD图谱 (a) 3 g NaOH+3 g KOH, 200 °C, 15 h, NaCu₅S₃; (b) 3 g NaOH+2 ml alcohol, 200 °C, 15 h, NaCu₅S₃; (c) 6 g KNO₃, 200 °C, 15 h, Cu_{1.8}S (JCPDS: 23-0962); (d) 6 g LiNO₃, 200 °C, 15 h, Cu₂S (JCPDS: 72-1071)

3.6 产物的漫反射光谱

为了进一步研究 Na⁺, K⁺ 掺杂对产物光学性能的影响, 将产物用酒精分散后滴到石英玻璃片上, 形成膜 (膜厚远大于产物尺寸), 测量膜的漫反射光谱. 由于膜厚远远大于颗粒尺寸, 光散射系数近似为常数, 吸收系数可表示为 $\alpha = A(1-R)^2/2R$ ^[24] (其中 A 为常数, R 为反射率). 图 8(a) 给出了 NaOH 溶液下产物的漫反射谱. 当 NaOH 为 1 g 时, 无论是 150 °C, 15 h 还是 200 °C, 62 h 条件下的产物均在 1030 nm 左右出现陡峭的吸收边, 为 Cu₂S 的本征吸收. 在 3 g NaOH 条件下, 反应条件为 150 °C, 48 h 和 200 °C, 62 h, 产物为六方相 NaCu₅S₃, 漫反射光谱显示, 反射在测量范围内从最大波长处往短

波方向降低, 在 1200 nm 以下趋于平缓. 当温度为 150 °C, 反应时间为 15 h 时, 产物的 XRD 分析为非晶, 漫反射光谱显示为其具有过渡态光谱特征. 图 8(b) 为 KOH 溶液中合成产物的光谱, 当 KOH 含量为 0.5 g 时, 显示为 Cu₂S 光谱特征, KOH 含量为 3 g 时, 产物为 KCu₇S₄. 漫反射光谱特征与 NaCu₅S₃ 的特征相似, 反射在测量范围内从最大波长处往短波方向降低, 但在 710 nm 处存在一明显的反射峰, 低于 710 nm 反射下降, 吸收增强, 这与图中 Cu₂S 在 416 nm 附近的反射峰类似. 大多数文献把 Cu₂S 在 416 nm 以下的吸收归结于本征吸收, 认为是由于量子限域效应引起的吸收边蓝移^[25]. 据我们所知, Cu₂S 的激子半径仅为 3—5 nm^[26], 合成的 Cu₂S 粒子尺寸很难低于激子波尔半径, 量子限域效应并不明显, 不可能存在如此大的带边蓝移 (从 1.21 eV 到 3.0 eV). 我们认为, 这可能由于纳米晶体界面内存在大量缺陷, 如空位和杂质, 形成一些高浓度的色心, 使物质呈现新的光吸收^[27]. 实验结果发现, 无论是 NaOH 还是 KOH, 在低于一定含量条件下合成的 Cu₂S 的吸收边均在 1030 nm 左右. K, Na 离子的掺杂对产物的光学性能有非常大的影响. 在所测范围内, 无论是 NaCu₅S₃ 还是 KCu₇S₄ 均从最大波长处开始反射下降, 吸收增加, 难以确定它们的吸收边. 为了进一步明确产物的能带信息, 图 8(c) 画出了产物的吸收系数 α 与光子能量关系, 将曲线的线性部分延长到 α 为零时, 与横轴的交点可近似得到光学带隙. 得到 Cu₂S 晶体能隙为 1.21 eV, 与文献 [6] 报道的一致. NaCu₅S₃, KCu₇S₄ 纳米晶的能隙分别 0.49 eV 和 0.42 eV.

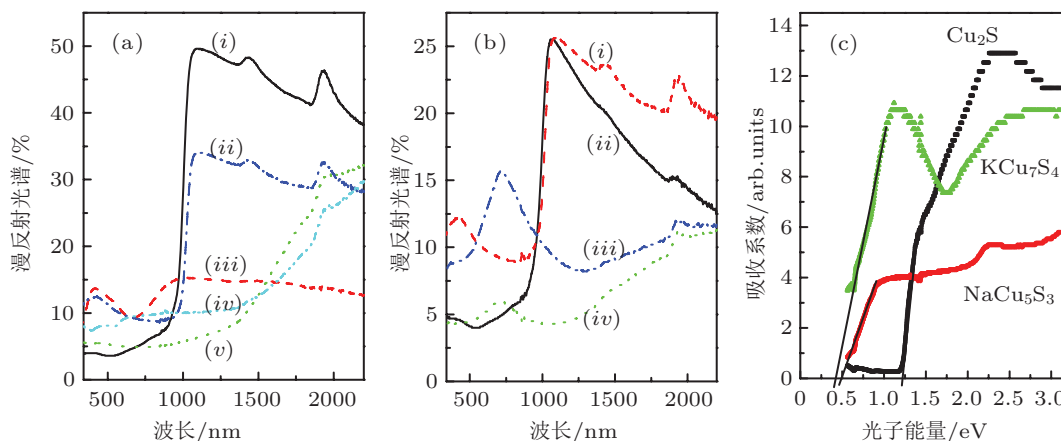


图8 不同条件下产物的漫反射光谱, 图中 1430 nm, 1940 nm 左右的峰为石英衬底的峰. (a) NaOH 溶液, (i) 1 g NaOH 150 °C, 15 h; (ii) 1 g NaOH, 200 °C, 62 h; (iii) 3 g NaOH, 150 °C, 15 h; (iv) 3 g NaOH, 200 °C, 62 h; (v) 3 g NaOH, 150 °C, 48 h; (b) KOH 溶液, (i) 0.5 g KOH, 200 °C, 62 h; (ii) 0.5 g KOH, 150 °C, 15 h; (iii) 3 g KOH, 150 °C, 15 h; (iv) 3 g KOH, 200 °C, 24 h; (c) 三种产物对应的吸收谱

4 结 论

采用水热法, 分别以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 硫粉为铜源和硫源, 以 KOH 或 NaOH 为矿化剂, 合成了 Cu_2S 纳米晶体. 通过改变 KOH 或 NaOH 含量, 一步原位掺杂合成了碱金属离子掺杂的 Cu-S 结构. X 射线衍射结果显示, 其他条件不变时, KOH 含量低于 1 g 或 NaOH 含量低于 2 g 时, 产物为辉铜矿 Cu_2S ; 含量大于或等于 3 g 时, K 或 Na 离子成功掺入产物结构中. K, Na 掺杂的 Cu-S 结构分别为四方相 KCu_7S_4 和六方晶系 NaCu_5S_3 . 扫描和透射电子显微镜结果显示 KCu_7S_4 为纳米线, 尺寸均匀, 长度可达几十微米, 结晶良好, 纳米线沿 $\langle 1-12 \rangle$ 方向择优生长; Na^+ 掺杂并未改变产物的形貌, NaCu_5S_3

与 Cu_2S 均为纳米片团聚成的微纳米球. 随着反应时间和时间的增加, 产物进一步长大. 水热环境中矿化剂对产物结构有较大的影响, 只有在一定含量的 KOH 或 NaOH 溶液中, 才能成功实现碱金属离子掺杂. 漫反射光谱显示 Cu_2S 纳米晶带隙为 1.21 eV, K^+ 和 Na^+ 的掺杂, 极大的改变了产物的光学吸收特性, KCu_7S_4 和 NaCu_5S_3 的光学带隙分别为 0.49 eV 和 0.42 eV. 虽然 K, Na 离子掺杂控制机理还有待进一步深入研究, 但对 Cu-S 体系成功掺杂, 有效改变了 Cu-S 体系晶体结构和光学性能, 为硫化物碱金属掺杂研究工作奠定了一定的基础, 碱金属离子掺杂的硫化物纳米材料新的光学特性将有助于拓展其在纳米光电子学研究中的新应用.

- [1] Liu J, Zhou W C, Zhang J F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 206101 (in Chinese) [刘军, 周伟昌, 张建福 2012 物理学报 **61** 206101]
- [2] Yang Y P, Feng S, Feng H, Pan X C, Wang Y Q, Wang W Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027802 (in Chinese) [杨玉平, 冯帅, 冯辉, 潘学聪, 王义全, 王文忠 2011 物理学报 **60** 027802]
- [3] Xin M, Cao W H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5833 (in Chinese) [新梅, 曹望和 2010 物理学报 **59** 5833]
- [4] Kim H S, Sung T K, Jang S Y, Myung Y, Cho Y J, Lee C W, Park J, Ahn J P, Kim J G, Kim Y 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 2091
- [5] Peng M, Ma L L, Zhang Y G, Tan M, Wang J B, Yu Y 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 1834
- [6] Zhao F, Chen X, Xu N, Lu P 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1786
- [7] Shi J Fu, Fan Y X, Xue Q, Xu G, Chen L H 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 857 (in Chinese) [史继富, 樊晔, 徐雪青, 徐刚, 陈丽华 2012 物理化学学报 **28** 857]
- [8] Tang A W, Qu S C, Li K, Hou Y B, Teng F, Cao J, Wang Y S, Wang Z G 2010 *Nanotechnology* **21** 285602
- [9] Nayak A, Ohno T, Tsuruoka T, Terabe K, Hasegawa T, Gimzewski J K, Aono M 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 3606
- [10] Boller H 2007 *J. Alloys Compd.* **442** 3
- [11] Kuo Y K, Skove M J, Verebelyi D T, Li H, Mackay R, Hwu S J, Whangbo M H, Brill J W 1997 *Phys. Rev. B* **57** 3315
- [12] Brown D B, Zubietta J A, Vella P A, Wroblewski J T, Watt T, Hatfield W E, Day P 1980 *Inorg. Chem.* **19** 1945
- [13] Whangbo M H, Canadell E 1992 *Solid State Commun.* **81** 895
- [14] Noren L, Berger R, Lidin S, Eriksson L, Huster J 1998 *J. Alloys Compd.* **281** 186
- [15] Hwu S J, Li H, Mackay R, Kuo Y K, Skove M J, Mahapatro M, Bucher C K, Halladay J P, Hayes M W 1998 *Chem. Mater.* **10** 6
- [16] Huang L, Liu J, Zuo Z, Liu H, Liu D, Wang J, Boughton R I 2010 *J. Alloys Compd.* **507** 429
- [17] Effenberger H, Pertlik F 1985 *Monatsh. Chem.* **116** 921
- [18] Liu B, Zeng H C 2005 *Small* **1** 566
- [19] Purdy A P 1998 *Chem. Mater.* **10** 692
- [20] Peng M, Ma L L, Zhang Y G, Tan M, Wang J B, Yu Y 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 1834
- [21] Yuan M, Mitzi D B 2009 *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **31** 6078
- [22] Ohtani T, Ogura J, Sakai M, Sano Y 1991 *Solid State Commun.* **78** 913
- [23] Effenberger H, Pertlik F 1985 *Monatshefte für Chemie* **116** 921
- [24] Li J, Chen Z, Wang X X, Proserpio D M 1997 *J. Alloys Compd.* **262-263** 28
- [25] Yang M, Yang X, Huai L, Liu W 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 1750
- [26] Bekenstein Y, Vinokurov K, Banin U, Millo O 2012 *Nanotechnology* **23** 505710
- [27] Sun D M, Wu Q S, Ding Y P 2004 *J. Inorg. Mater.* **19** 487 (in Chinese) [孙冬梅, 吴庆生, 丁亚平 2004 无机材料学报 **19** 487]

Hydrothermal synthesis of K, Na doped Cu-S nanocrystalline and effect of doping on crystal structure and performance*

Wan Bu-Yong^{1)2)†} Yuan Jin-She¹⁾²⁾ Feng Qing¹⁾²⁾ Wang Ao¹⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

2) (Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials of Chongqing, Chongqing 400047, China)

(Received 12 April 2013; revised manuscript received 7 May 2013)

Abstract

Cuprous sulfide (Cu_2S) nanocrystals and K or Na doped KCu_7S_4 nanowires and NaCu_5S_3 micro-nanospheres have been synthesized successfully by using a simple hydrothermal method, using KOH or NaOH as mineralizing agent, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and S powders as copper and Sulfur sources, respectively. The structure and morphology are characterized and analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrum (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results reveal that under conditions that the amount of KOH is below 1 g or the amount of NaOH below 2 g, the product is of the orthorhombic chalcocite Cu_2S , while with high alkali amount (no less than 3 g), K^+ or Na^+ is successfully incorporated into the Cu-S structure; KCu_7S_4 has the pure tetragonal single crystal structure, and its uniform nanowires can be up to several tens of micrometers in length. Na doping has no effect on the morphology of the product, which forms the hexagonal NaCu_5S_3 . The formation and growth of the product are closely related to the reaction temperature, reaction time and mineralizing agent. And, the formation and doping mechanisms are discussed. Finally, the influence of the alkali metal ion doping on the optical properties of the product is investigated. The diffuse reflectance spectra demonstrate that the optical band gaps of Cu_2S , NaCu_5S_3 and KCu_7S_4 nanocrystallines is 1.21, 0.49, 0.42 eV, respectively. And K^+ or Na^+ doping greatly affects the optical characteristics.

Keywords: KCu_7S_4 , NaCu_5S_3 , hydrothermal method, doping

PACS: 81.07.-b, 81.07.Bc, 81.10.Dn, 81.16.Be

DOI: 10.7498/aps.62.178102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61106129, 61274128), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. cstc2012jjA50024), and the Science and Technology Research Project of Chongqing Municipal Education Commission of China (Grant No. KJ130603).

† Corresponding author. E-mail: wanbuyong@cqu.edu.cn