

文章编号: 1673-3851 (2014) 06-0666-06

Bi₂Se₃ - Sb₂Se₃ 纳米复合材料的水热制备与表征

汪 琼, 李秋旭, 席珍强

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 采用水热法制备 Bi₂Se₃ - Sb₂Se₃ 纳米复合材料。以 X 射线衍射仪(XRD), 场发射扫描电镜(FESEM), 电子分析天平为表征手段, 分别研究有机溶剂、pH 值、水热时间对 Bi₂Se₃ - Sb₂Se₃ 纳米粉体结构、形貌、成分的影响。结果表明: 水热 24 h, 以丙三醇为有机溶剂, 在 pH=9 时制备的 Bi₂Se₃ - Sb₂Se₃ 纳米复合材料结晶性好、大小均匀、分散性好。

关键词: Bi₂Se₃ - Sb₂Se₃; 纳米材料; 水热法

中图分类号: O611.62 **文献标志码:** A

0 引 言

近年来, 由 V 族元素 As, Sb, Bi 和 VI 族元素 S, Se, Te 合成的 V-VI 族化合物半导体材料, 在光敏元件、光电子器件、热电装置和光信息存储等诸多领域具有潜在应用前景而倍受人们关注^[1]。其中, Bi₂Se₃ 和 Sb₂Se₃ 是 V-VI 族化合物半导体材料家族中两种重要的半导体材料, 并以其材料本身所具有的优良光电性能、热电性能和整流效应, 而被广泛应用于光电器件和热电冷凝装置^[2-3]。由于 Bi₂Se₃ 半导体材料的禁带宽度约为 0.2~0.35 eV, 其应用局限在近红外区^[4]; 而 Sb₂Se₃ 禁带宽度为 1.0 eV, 在信息存储等方面应用已显示出优越性。当材料尺寸减小到纳米量级时, 会出现区别于块状材料的独特性质和规律, 例如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等, 通常纳米材料会表现出独特的、有异于块状材料的光、电、磁、热等性质。本文采用水热法一步合成 Bi₂Se₃ - Sb₂Se₃ 纳米复合粉体材料, 主要研究水热合成过程中有机溶剂、pH 值以及反应时间对合成 Bi₂Se₃ - Sb₂Se₃ 纳米复合粉体材料的形貌大小以及结晶情况的影响。采用一步法合成既能保证混合均匀又能节省时间和能源。

通过复合材料的组分变化来实现能带“裁剪”以及“光电性能与光学性能裁剪”, 从而可将 Bi₂Se₃ 和 Sb₂Se₃ 各自的优越性有机地结合起来, 进一步拓宽其应用领域和范围^[5], 也可增加 V-VI 族化合物半导体材料的可选品种。目前 V-VI 族化合物半导体材料制备的方法有共蒸法^[6]、溅射法^[7]、分子束外延法^[8]、热壁外延生长法^[9]及化学沉积法^[10]等, 然而这些工艺通常需要高温而且工艺设备投资大, 因而制备成本高, 不利于大规模生产, 相比之下利用水热法制备不需要高成本的真空技术, 而且水热法具有粒子纯度高、分散性好, 并且可以通过反应时间、温度等因素来调控颗粒尺寸及形貌。通过水热法制备的半导体材料粉体, 可以采用丝网印刷、溅射、幕涂法、滚涂法或者刮涂法等工艺转变成薄膜^[11]。最近, 水热及溶剂热工艺已经应用到低温合成三元黄铜矿型化合物纳米颗粒上。

1 实验部分

本实验初始原料为 Bi(NO₃)₃ · H₂O、SbCl₃、Se、NaBH₄。通过前期探索在此以 EDTA-二钠作为络合剂, 再加入适量有机溶剂与水以一定比例混合作为溶剂, 将 Sb 与 Bi 物质的量比为 2:3, Se 和 Sb 与 Bi 总物质的量比为 2:3 溶于溶剂, 然后采用氢

收稿日期: 2013-10-15

作者简介: 汪 琼(1989-)女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 从事半导体材料与器件的研究。

通信作者: 席珍强, E-mail: zjuxzq@163.com

氧化钠调节溶液体系 pH 值。将混合好的溶液转入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,反应结束后,待反应釜冷却至室温,将所得产物离心并用去离子水和乙醇分别清洗 3 次,放入 80°C 烘箱内烘干 6 h 即得最终产物。

实验采用美国 Bruker 公司生产的 D8 Discover Series 2 型 X 射线衍射仪(扫描方式为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda = 1.54178 \text{ \AA})$ X 射线束多层膜镜单色 2θ 方式,管电压为 40 kV,管电流为 35 mA)来测试复合材料的物相结构,用 JSM-5610 LV 扫描电镜观察和拍照考察其微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 有机溶剂对水热制备 $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 纳米复合材料的影响

在水热制备纳米材料的实验中,有机溶剂的存在直接影响到溶液的黏度以及前驱体的溶解度,极大影响到反应物的状态,所以溶剂的选择以及用量都会影响纳米材料的结晶情况以及纳米材料的形貌与大小。

在不添加其他添加剂的情况下,研究以乙二醇、聚乙二醇 400 以及丙三醇与水以体积比 1:3 配成溶液做溶剂合成纳米材料的情况。温度为 180°C ,反应时间为 24 h,以 EDTA-二钠作为络合剂,在不添加任何酸碱的情况下 pH 为 6 左右。合成粉末的 XRD 衍射图和扫描电镜图如图 1 所示。图 1(a)是

采用乙二醇与水按体积比为 1:3 混合作为溶剂的条件下合成粉末的 XRD 衍射图和扫描电镜图。从图 1(a)的扫描电镜图中可看出,合成粉末中有很多大的棒状物存在,长度可达到几十微米级,直径在几百纳米级不等,具有较大的长径比。这是因为乙二醇对 Sb_2Se_3 具有一维导向作用。 Bi_2Se_3 出现明显的团聚现象,XRD 衍射图显示 Sb_2Se_3 和 Bi_2Se_3 结晶良好,没有其他物相生成。图 1(b)是采用聚乙二醇 400 与水按体积比为 1:3 混合作为溶剂的条件下合成粉末的 XRD 衍射图和扫描电镜图。从扫描电镜图中可看出,在聚乙二醇 400 的作用下大大限制了 Sb_2Se_3 的生长。这是由于聚乙二醇 400 具有很强的表面吸附的作用,它的选择性吸附作用会抑制晶体的定向生长, Bi_2Se_3 呈现出无规则片状结构,在扫描电镜图中不能清晰分辨出 Sb_2Se_3 和 Bi_2Se_3 。图 1(b)的 XRD 衍射图中 Sb_2Se_3 衍射峰强度相对较弱。图 1(c)是以丙三醇为有机溶剂合成粉末的 XRD 衍射图和扫描电镜图,电镜图中出现一些短而粗的棒状物,但是边缘不规则,长度在 $1 \mu\text{m}$ 左右,直径在几百个纳米级。在这些棒状物上附着一些片状物,大小在几十纳米级,大小较为均匀,但是没有呈现出明显的规则边缘。但是整体呈现出大小较为均匀的两种形貌,并且分散得较为均匀。图 1(c)的 XRD 衍射图显示在丙三醇的作用下也能合成结晶良好的 Sb_2Se_3 和 Bi_2Se_3 晶体。

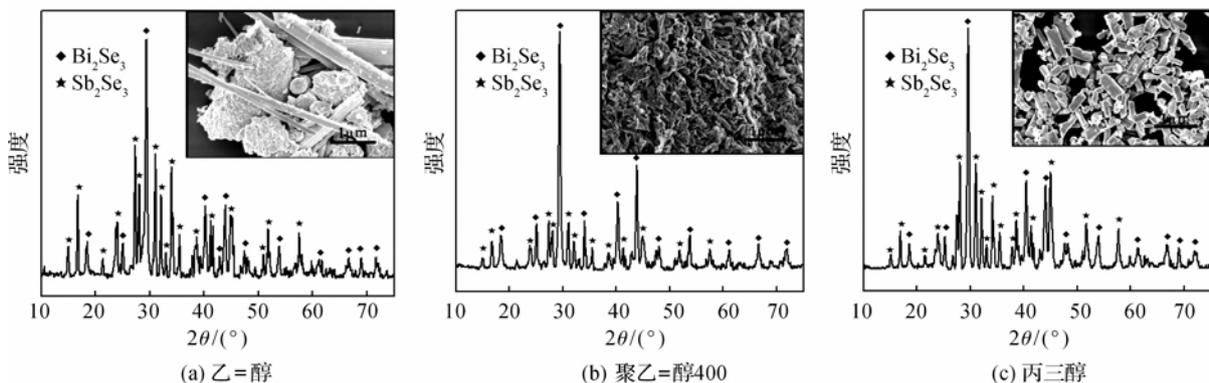


图 1 $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 不同有机溶剂合成粉末的 XRD 图及 SEM 图

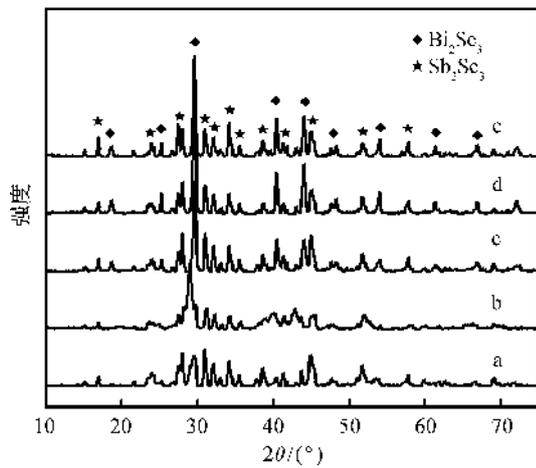
2.2 pH 值对水热制备 $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 纳米复合材料的影响

水热制备纳米材料的过程中 pH 值对其形貌以及大小有着显著的影响,它直接影响其反应的势能、反应速度以及反应方向,并且能够影响生长过程中基元的生长结构。硼氢化钠是在碱性条件下为强还原剂,在酸性条件容易水解,所以设定 pH 值为 3、5、7、9 和 11 五组实验。在温度 180°C ,反应时间

24 h 下研究 pH 值对水热制备 $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 纳米复合粉体材料的结晶和形貌的影响。

实验采用 EDTA-二钠作为络合剂,以 0.5 mmol 的 SbCl_3 、0.5 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以及 1.5 mmol Se 作为原料,采用 2 mmol 的 NaBH_4 作为还原剂,丙三醇与水的体积比为 1:3 的溶液作为溶剂。图 2 是不同 pH 值条件下合成粉末的 XRD 图。结果显示 pH 值越大结晶越完美。pH 值大于 9

时 XRD 图与标准 JCPD 卡号 12-0732 的 Bi_2Se_3 的标准峰和标准卡号 65-1713 的 Sb_2Se_3 标准峰吻合,除此之外没有多余的峰,即没有新的物相生成。



a. pH=3, b. pH=5, c. pH=7, d. pH=9, e. pH=11

图2 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 的 XRD 图

图3是在不同的 pH 值下 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 纳米复合材料合成产量的比较。图3可以看出, pH 值越大产物的质量越大,说明反应越充分。因此当 pH 值大于 9 时,更有利于制备 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 纳米复合材料。

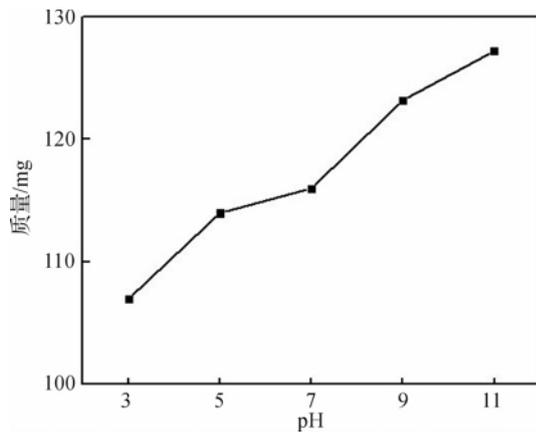


图3 合成 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 纳米复合材料的质量随 pH 值的变化

Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 纳米复合材料在不同 pH 值下的形貌如图4所示。 Bi_2Se_3 在碱性条件呈现规律性的六边形生长,这是 Bi_2Se_3 材料的内部结构决定的。 Bi_2Se_3 为三角晶系,原胞为菱形六面体沿 C 轴方向同一层上都被同一种原子所占据, Bi 层由 Bi 原子形成一个平面六方结构,存在两种不同的类型 Se 层,层与层间依靠范德华力连接, Bi 原子和 Se 原子之间依靠共价键结合,因为在层与层间靠较弱的范德华力连接,使得晶体容易沿层的方向解理,具有明显的各向异性^[12]。 Sb_2Se_3 在碱性条件下呈现规律

性棒状生长, Sb_2Se_3 产物的线状形貌与其晶体内部的结构有着密切的关系。 Sb_2Se_3 的晶体结构中, Sb 与 Se 原子利用一组键长为 0.057 5~0.277 7 nm 的化学键(是键能最大的一组化学键)形成无限长的 Sb_2Se_3 分子链,再通过键长为 0.298 nm 的 Sb-Se 化学键将每两个这样的分子链连接起来,进而形成一个沿螺旋轴分布的大的分子,再通过键长为 0.326 nm 的 Se 键将这些大的链状分子连接起来,形成一个基本与 c 轴平行的片状分子。最后,通过较弱的化学键作用(Vander Waals 作用力)将这些层状分子叠放在一起形成 Sb_2Se_3 晶体。由于 Vander Waals 作用力比分子层内的化学键形成的作用力弱,所以 Sb_2Se_3 化合物容易出现(010)面解理的特点^[13]。因为 Sb_2Se_3 晶体内部的这种结构特征使得它具有沿一定方向择优生长的特点,从而会形成一维的线状结构。

图4是 pH 值 5、7、9、11 的条件下合成粉末的扫描电镜图。图4(a)是在 pH 值 5 时合成粉末的电镜图,粉末中有一些棒状物和一些细小的粒状物,棒状的直径在 100~200 nm 左右,呈不规则生长,与小的颗粒物不太均匀地混在一起。根据 Bi_2Se_3 和 Sb_2Se_3 的生长特性,那些棒状物主要为 Sb_2Se_3 , 那些小的颗粒物主要是 Bi_2Se_3 。比较图4(b)、图4(c)和图4(d),在中性或碱性条件下,粉末主要由一些规则的棒状物和六边形的片状组成,在 pH 值 7 时棒状物出现生长大小不一,并伴有团聚的现象出现。pH 11 时合成粉末中棒状物比 pH 9 时生成的棒状物大,但 pH 11 时合成粉末中的六边形的片状物生长得更为规则并且边缘更清晰,但合成的棒状物的直径达到 200 nm,较长的棒状长度达到微米级,不符合纳米材料的要求。pH 9 时合成的粉末中六

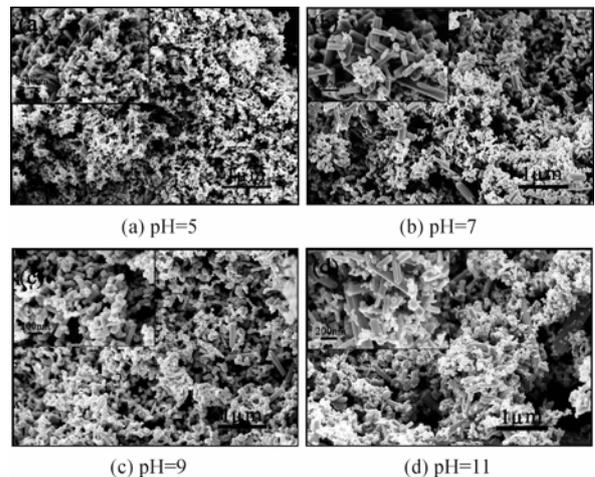


图4 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 在不同 pH 值下的 SEM 图

边形的大小在几十纳米左右,厚度达到几纳米,棒状的直径在几十纳米左右,长度在 400 nm 左右。大小较为均匀,并且两种形貌的物相能较为均匀地分散在一起。

2.3 反应温度对 $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 纳米复合材料的影响

在水热合成实验中,有很多因素都会影响晶体的生长,如晶体本身的内部结构,这属于内因,外因比如 pH 值、溶剂、温度和时间等因素。温度在水热合成过程中起到至关重要的作用,它可以改变合成

过程中每一小步反应的激活能,并且可以影响到晶体的形貌和质量。前期制备实验参考其他文献条件设定,温度为 180°C ,时间为 24 h,因为本实验条件与参考文献的条件不同,所以需要验证温度为 180°C ,时间为 24 h 是否为最优条件。本实验讨论温度分别为 160°C 、 180°C 和 200°C 时对本实验的影响,采用 EDTA-二钠作为络合剂, NaBH_4 作为还原剂,丙三醇与水的体积比为 1 : 3 的溶液作为溶剂,时间 24 h, pH9 进行试验。图 5 是在不同温度下合成粉末的 XRD 衍射图。

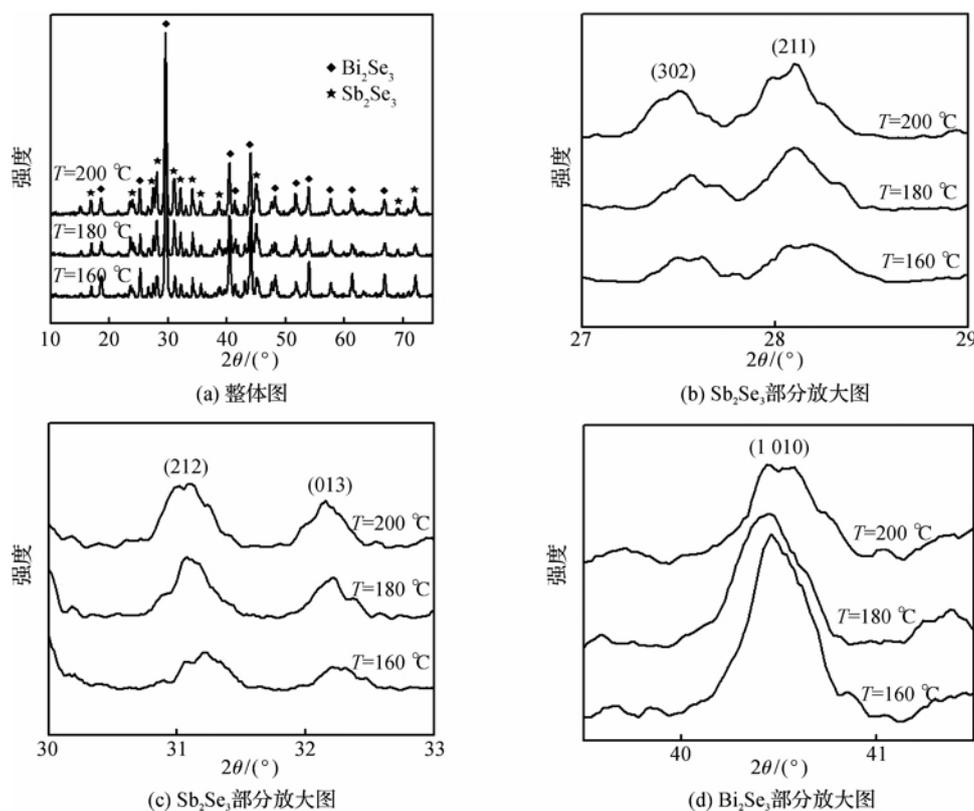


图 5 在不同温度下合成粉末的 XRD 图和部分放大图

图 5(a)可以看出, 160°C 、 180°C 和 200°C 合成粉末其衍射峰的位置基本一致,说明合成产物是一样的。经分析合成粉末中只含有 Sb_2Se_3 和 Bi_2Se_3 。从放大图 5(b)和图 5(c)可以看出,随着温度升高 Sb_2Se_3 的衍射峰越来越尖锐,强度增加,并且宽度减小,说明温度越高 Sb_2Se_3 结晶越完整,产物的结晶度越高,并且随着温度的提高 Sb_2Se_3 衍射峰的左偏角度越大,说明温度越高 Sb_2Se_3 固溶体内 Bi_2Se_3 含量越高。从放大图 5(d)可以看出, Bi_2Se_3 的生长趋势与 Sb_2Se_3 是相反的,随着温度的升高结晶情况却越差。这是因为温度不同,生长机制不同,温度较低时是表面反应为主,当温度升高时,晶体的生长速度会增加,晶粒的扩散慢慢代替了表面反应成

为了主要的过程。温度还会影响合成反应过程中溶液的过饱和度,温度越高,过饱和度越大,进而生长速率也越大,但生长速率越大就越容易使晶体造成缺陷。

图 6 是不同温度下合成粉末的扫描电镜图。反应温度在 160°C 时,扫描电镜图片中颗粒大小在 100 nm 以内,颗粒尺寸小。因为在反应过程中,由于原子的扩散需要足够的能量和时间,当温度不够高或者反应时间不够长时,原子没有生成有序的排列,就形成了结晶性较差形貌不完整的产物。当温度达到 200°C 时,出现长短不一,粗细不均匀的情况,这是因为温度越高,晶核形成越快,会出现新的晶核并附着在晶粒上生长的情况,从而一维尺度的增加变成二

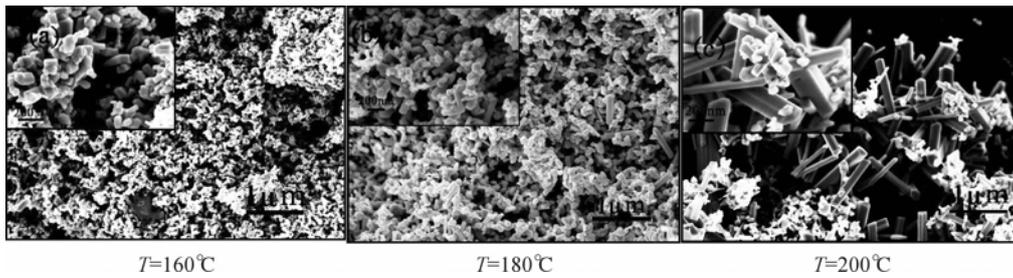


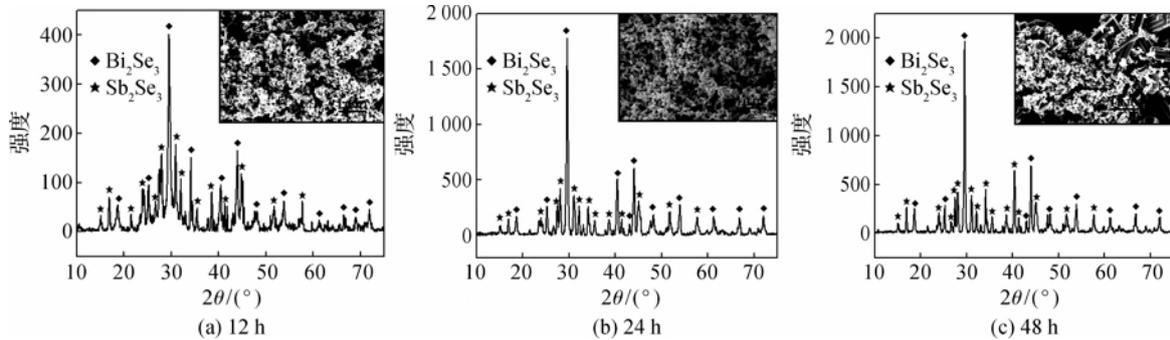
图6 不同温度下合成粉末的SEM图

维的方向发展,导致粗细不均匀。相对而言 180℃ 时所得合成粉末较为理想。

2.4 反应时间对 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 纳米复合材料的影响

采用 EDTA-二钠作为络合剂, NaBH_4 作为还原剂,丙三醇与水的体积比为 1:3 的溶液作为溶剂,温度为 180℃, pH 等于 9,分别讨论反应时间为 12、24、48 h 时对实验结果的影响。不同时间条件

下合成粉末的 XRD 衍射图和扫描电镜图见图 7。图 7(a) 显示反应 12 h 下合成粉末的 XRD 衍射图中出现一些馒头峰,比较宽。这是因为结晶不完整,从电镜图中可以看出合成粉末粒径较小。反应时间 24 h 时,结晶良好(图 7(b))。时间延长至 48 h 时,图 7(c) 可见,衍射图中衍射峰较为尖锐,电镜图中出现大的片状物和棒状物,尺寸大到微米级,这是由于时间过长而出现晶粒吞并现象,导致粒径迅速增大。

图7 不同反应时间 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 的 XRD 图及 SEM 图

3 结论

采用硼氢化钠作为还原剂、EDTA-2Na 作为络合剂,丙三醇与水以体积比 1:3 的比例混合作为溶液,在 pH 值 9,反应温度 180℃,反应时间 24 h,合成的 Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 纳米复合粉体材料,结晶性能良好,大小均匀,分散均匀。 Bi_2Se_3 基固溶体呈六边形片状生长,粒径在几十纳米级, Sb_2Se_3 基固溶体呈棒状生长,直径在几十纳米级,长度在 100~200 nm。

参考文献:

- [1] Sankapal B R, Lokhande C D. Photoelectrochemical characterization of Bi_2Se_3 thin films deposited by SILAR technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 73: 151-155.
- [2] Fernandez A M, Merino M G. Preparation and characterization of Sb_2Se_3 thin films prepared by electro-deposition for photovoltaic applications [J]. Thin Solid

Films, 2000, 366: 202-206.

- [3] Sankapal B R, Mane R S, Lokhande C D. Deposition of CdS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 177-184.
- [4] Singh M, Goyal D R, Maan A S. Investigation of optical absorption in Sb-Se glassy alloys [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999, 60: 877-882.
- [5] Sankapal B R, Lokhande C D. Effects of annealing on chemically deposited Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 composite thin films [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74: 126-133.
- [6] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, et al. High-efficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ precursor films[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(2): 198-200.
- [7] Terasako T, Uno Y, Kariya T, et al. Structural and optical properties of In-rich Cu-In-Se polycrystalline thin films prepared by chemical spray pyrolysis [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(3): 262-

- 275.
- [8] 邓志杰, 郑安生. 半导体材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 338-342.
- [9] 吴自勤, 王 兵. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 328-331.
- [10] Guillenmoles J F, Lussion A, Cowache P, et al. Recrystallization of electrodeposited copper indium diselenide thin films in an atmosphere of elemental selenium [J]. *Advanced Materials*, 1994, 6(5): 376-379.
- [11] Norsworthy G, Leidholm C R, Halani A, et al. CIS film growth by metallic ink coating and selenization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 60(2): 127-134.
- [12] Cui H M, Liu H, Li X, et al. Synthesis of Bi_2Se_3 thermoelectric nanosheets and nanotubes through hydrothermal co-reduction method[J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177(11): 4001-4006.
- [13] Wang D B, Yu D B, Shao M W, et al. Growth of Sb_2Se_3 whiskers via a hydrothermal method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82(3): 546-550.

Hydrothermal Preparation and Characterization of $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ Nanocomposite

WANG Qiong, LI Qiu-xu, XI Zhen-qiang

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper prepares $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ nanocomposite with hydrothermal method and respectively studies the influence of organic solvent, pH value and hydrothermal time on $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ nano-powder structure, morphology and components through X-ray diffraction meter (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and electronic analytical balance. The result shows that $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ nanocomposite prepared with glycerol as organic solvent when hydrothermal time=24 h and pH=9 has good crystallinity, size uniformity and good dispersity.

Key words: $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$; nano material; hydrothermal method

(责任编辑: 张祖尧)