



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106904652 B

(45)授权公告日 2018.03.16

(21)申请号 201710050737.8

H01L 31/042(2014.01)

(22)申请日 2017.01.23

审查员 高琼

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106904652 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 刘毅 刘畅 闫东明

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司 33200

代理人 张法高 傅朝栋

(51)Int.Cl.

C01G 30/00(2006.01)

H01L 31/0264(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种五元硫锑化合物半导体材料及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明公开了一种五元硫锑化合物半导体材料及其制备方法和用途。以碱金属盐、碱土金属氢氧化物、金属铜、二元固溶体 Sb_2S_3 和单质S为原料,聚乙二醇,丙二胺,水合肼为溶剂,在140℃烘箱中反应5-7天,得到五元硫属化合物半导体材料。化学组成式分别为: $K_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$, $Rb_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 和 $Cs_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$,本发明的化合物具有新的骨架结构,制备原料简单且成本低,反应条件温和,合成温度低。采用本发明得到的五元硫属化合物可用于制备光学半导体器件或太阳能电池过渡层材料。

1. 一种五元硫锑化合物半导体材料, 其特征在于, 其化学组成式分别为: $K_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$, $Rb_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 和 $Cs_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$, 三种化合物为同构;

其中 $K_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=15.8208 \text{ \AA}$, $b=7.2943 \text{ \AA}$, $c=9.2488 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.257^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=965.3 \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.605 \text{ g/cm}^3$, 单晶体为深红色块状;

其中 $Rb_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=15.9261 \text{ \AA}$, $b=7.3417 \text{ \AA}$, $c=9.2943 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.992^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=976.8 \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.332 \text{ g/cm}^3$, 单晶体为深红色块状, 能隙为 1.7 eV , 模拟太阳光照射下光电流为 $4 \mu\text{A/cm}^2$;

其中 $Cs_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=16.122 \text{ \AA}$, $b=7.4037 \text{ \AA}$, $c=9.4085 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=116.514^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1004.9 \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.524 \text{ g/cm}^3$, 单晶体为深红色块状。

2. 一种如权利要求1所述的五元硫锑化合物半导体材料的制备方法, 其特征在于将摩尔比为 $1.0-1.5:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氢氧化钾、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0 mL 聚乙二醇400、 0.5 mL $85 \text{ wt}\%$ 水合肼和 0.5 mL 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应5-7天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $K_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 。

3. 一种如权利要求1所述的五元硫锑化合物半导体材料的制备方法, 其特征在于将摩尔比为 $1.0:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氯化铷、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0 mL 聚乙二醇400、 $0.5-1.0 \text{ mL}$ $85 \text{ wt}\%$ 水合肼和 $0-0.5 \text{ mL}$ 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应5-7天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $Rb_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 。

4. 一种如权利要求1所述的五元硫锑化合物半导体材料的制备方法, 其特征在于将摩尔比为 $1.0-1.5:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氢氧化铯、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0 mL 聚乙二醇400、 0.5 mL $85 \text{ wt}\%$ 水合肼和 0.5 mL 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应5-7天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $Cs_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 。

5. 一种如权利要求1所述的五元硫锑化合物半导体材料的用途, 其特征在于: 用于制备光电化学半导体器件或太阳能电池过渡层材料。

一种五元硫锑化合物半导体材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于无机半导体材料领域,具体涉及一种五元硫锑化合物半导体材料及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 在过去的几十年间,硫属化合物的研究从未间断,由于其结构的丰富性导致的物理化学性能多样性,在非线形光学,离子交换,光催化,太阳能电池等领域有极大的潜在应用价值。第五主族元素由于孤对电子的存在,因而可以拥有灵活的配位结构,因此常被用于制备各种新结构的化合物。对于拥有 $5s^2$ 电子对的 Sb^{3+} 离子来说,锑与硫属元素组成的结构单元 $[Sb^{III}Q_x]^{3-}$ ($x=3,4,5$)也由此可以在不同结构导向剂的调控下,与有机或无机的正电荷单元组成大量结构各异的硫属化合物。

[0003] 硫属化合物中碱金属和碱土金属离子由于其半径和电荷的差异,会对 M_xQ_y (M =过渡金属 Q =硫属元素)结构单元的连接产生不同影响,从而改变多元化合物的结构。已经合成的包含过渡金属的无机四元硫属化合物诸如 $Cs_2Cu_2Sb_2Se_5$, K_2CuSbS_3 , $Rb_2Cu_2Sb_2S_5$ 以及 KCu_2SbS_3 都属于碱金属正离子位于二维骨架之间的层状结构化合物,但是最近合成的硫锑化合物结构中,同样包含碱金属正离子的 $ACuSb_2S_4$ ($A=Rb, Cs$)呈现的是三维骨架结构。包含碱土金属的化合物过去合成较少,新合成的 $BaCuSbQ_3$ ($Q=S, Se$)也属于三维孔道结构。对于同时包含碱金属以及碱土金属正离子的硫属化合物晶体,在目前的报道中大多数呈现出零维结构,例如 $KBaNbS_4$, $K_4Ba_2(Nb_2S_{11})_2$, $K_4Ba[VS_4]_2$, $KBa_4(BS_3)_3$, $K_4Ba_{11}(BS_3)_8S$ 以及 $ABaMQ_4$ ($A=Rb, Cs; M=V, P; Q=S, Se$)。 $KBaMSe_3$ ($M=As, Sb$)作为其中唯一的硫属锑化物, K^+, Ba^{2+} 离子位于独立的 MSe_3 ($M=As, Sb$)三角锥之间,同样具有零维结构。由此可见,化合物中正离子的存在方式,影响着硫属化合物的整体骨架结构。

[0004] 溶剂热法是有有效的合成多元硫属化合物的手段。通过在溶剂热反应中使用不同有机胺作为还原剂,不同表面活性剂作为结构导向剂,我们同样能够得到不同维度的骨架结构。开发新的溶剂热合成路线,寻找新的合成体系,合成具有优良物理化学性能的结构是目前合成新型多元硫属化物的重点,也是相关研究关注的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决现有技术中存在的问题,并提供一种五元硫锑化合物半导体材料及其制备方法。本发明采用的具体技术方案如下:

[0006] 五元硫锑化合物半导体材料,其化学组成式为以下三种之一,分别为: $K_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$, $Rb_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 和 $Cs_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$,三种化合物为同构;

[0007] 其中 $K_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群,晶胞参数 $a=15.8208(16)$ Å, $b=7.2943(6)$ Å, $c=9.2488(10)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.257(13)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=965.3(2)$ Å³, $Z=2$, $D_c=4.605$ g/cm³,单晶体为深红色块状。

[0008] 其中 $Rb_2Ba_3Cu_2Sb_2S_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群,晶胞参数 $a=15.9261(13)$

\AA , $b=7.3417(5) \text{\AA}$, $c=9.2943(8) \text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.992(11)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=976.8(2) \text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.332\text{g/cm}^3$, 单晶体为深红色块状, 能隙为 1.7eV , 模拟太阳光照射下光电流约为 $4\mu\text{A/cm}^2$ 。

[0009] 其中 $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=16.122(2) \text{\AA}$, $b=7.4037(5) \text{\AA}$, $c=9.4085(8) \text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=116.514(15)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1004.9(2) \text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.524\text{g/cm}^3$, 单晶体为深红色块状。

[0010] 五元硫锑化合物半导体材料 $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 的制备方法, 具体为: 将摩尔比为 $1.0-1.5:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氢氧化钾、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0mL 聚乙二醇 (PEG400), 0.5mL $85\text{wt}\%$ 水合肼, 0.5mL 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应 $5-7$ 天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 。

[0011] 五元硫锑化合物半导体材料 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 的制备方法, 具体为: 将摩尔比为 $1.0:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氯化铷、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0mL 聚乙二醇 (PEG400), $0.5-1.0\text{mL}$ $85\text{wt}\%$ 水合肼, $0-0.5\text{mL}$ 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应 $5-7$ 天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 。

[0012] 五元硫锑化合物半导体材料 $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 的制备方法, 具体为: 将摩尔比为 $1.0-1.5:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氢氧化铯、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0mL 聚乙二醇 400 , 0.5mL $85\text{wt}\%$ 水合肼, 0.5mL 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应 $5-7$ 天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 。

[0013] 上述五元硫锑化合物半导体材料可用于制备光电化学半导体器件或太阳能电池过渡层材料。

[0014] 本发明的有益效果: 合成具有新结构的化合物, 原料成本低, 反应条件温和。采用本方法制备的五元硫锑化合物半导体材料, 产率可达到 $\sim 50\%$ 。半导体材料 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 的能隙为 1.7eV , 在模拟太阳光下的光电流为 $4\mu\text{A/cm}^2$, 在半导体光学及太阳能电池方面具有潜在的应用价值。

附图说明

[0015] 图1为a) $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$, b) $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 和 c) $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体的EDX图谱;

[0016] 图2为 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体的结构图;

[0017] 图3为根据 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体得到的XRD图谱与单晶模拟衍射对比图;

[0018] 图4为 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 的固态紫外可见漫反射光谱;

[0019] 图5为 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 在模拟太阳光下的光响应图谱。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步阐述和说明。本发明中各个实施方式的技术特征在没有相互冲突的前提下, 均可进行相应组合。

[0021] 五元硫锑化合物半导体材料, 其化学组成式分别为: $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$, $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 和 $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$, 三种化合物为同构。

[0022] 其中 $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=15.8208(16)$

\AA , $b=7.2943(6) \text{\AA}$, $c=9.2488(10) \text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.257(13)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=965.3(2) \text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.605\text{g}/\text{cm}^3$, 单晶体为深红色块状。

[0023] 其中 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=15.9261(13) \text{\AA}$, $b=7.3417(5) \text{\AA}$, $c=9.2943(8) \text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.992(11)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=976.8(2) \text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.332\text{g}/\text{cm}^3$, 单晶体为深红色块状, 能隙为 1.7eV , 模拟太阳光照射下光电流为 $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0024] 其中 $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=16.122(2) \text{\AA}$, $b=7.4037(5) \text{\AA}$, $c=9.4085(8) \text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=116.514(15)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1004.9(2) \text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.524\text{g}/\text{cm}^3$, 单晶体为深红色块状。

[0025] 五元硫锑化合物半导体材料 $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 的制备方法, 具体为: 将摩尔比为 $1.0-1.5:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氢氧化钾、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0mL 聚乙二醇 (PEG400), 0.5mL $85\text{wt}\%$ 水合肼, 0.5mL 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应 $5-7$ 天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 。

[0026] 将上述制备方法中的氢氧化钾替换为氢氧化铯, 在 140°C 下中反应 $5-7$ 天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 。

[0027] 五元硫锑化合物半导体材料 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 的制备方法, 具体为: 将摩尔比为 $1.0:1.3-0.8:0.5-1.0:0.25:2.0-2.5$ 的氢氧化钡、氯化铷、金属铜、二元固溶体硫化锑和单质硫混合, 以 2.0mL 聚乙二醇 (PEG400), $0.5-1.0\text{mL}$ $85\text{wt}\%$ 水合肼, $0-0.5\text{mL}$ 丙二胺为溶剂, 在 140°C 下中反应 $5-7$ 天, 经去离子水和乙醇洗涤后得到 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 。

[0028] 实施例1:

[0029] $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体, 称取初始原料 KOH 0.80mmol (0.048g)、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.00mmol (0.316g)、 Cu 0.50mmol (0.032g)、 Sb_2S_3 0.25mmol (0.085g) 和 S 2.00mmol (0.064g) 放入水热釜中, 再加入 2.0mL 聚乙二醇 (PEG400), 0.5mL $85\text{wt}\%$ 水合肼, 0.5mL 丙二胺, 将水热釜置于 140°C 下反应 7 天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次, 得到产率为 10% 的深红色厚片状晶体。EDX 元素分析表明晶体只含 K 、 Ba 、 Cu 、 Sb 、 S 五种元素, 且各元素含量比约为 $2:3:2:2:10$ 。

[0030] 实施例2:

[0031] $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体, 称取初始原料 KOH 1.00mmol (0.056g)、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.00mmol (0.316g)、 Cu 1.00mmol (0.064g)、 Sb_2S_3 0.25mmol (0.085g) 和 S 2.50mmol (0.080g) 放入水热釜中, 再加入 2.0mL 聚乙二醇 (PEG400), 0.5mL $85\text{wt}\%$ 水合肼, 0.5mL 丙二胺, 将水热釜置于 140°C 下反应 7 天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2 次, 得到产率为 50% 的深红色块状晶体。EDX 元素分析表明晶体只含 K 、 Ba 、 Cu 、 Sb 、 S 五种元素, 且各元素含量比约为 $2:3:2:2:10$ 。(见图1)。经单晶 X 射线衍射分析, 该晶体组成式为 $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$, 其中较重的 K 、 Ba 、 Cu 、 Sb 、 S 五种元素与 EDX 元素分析结果一致, 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=15.8208(16) \text{\AA}$, $b=7.2943(6) \text{\AA}$, $c=9.2488(10) \text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.257(13)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=965.3(2) \text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.605\text{g}/\text{cm}^3$, 晶体结构如图2所示。

[0032] 实施例3:

[0033] $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体, 称取初始原料 KOH 1.30mmol (0.073g)、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

1.50mmol (0.474g)、Cu 1.00mmol (0.032g)、Sb₂S₃ 0.25mmol (0.085g) 和S 2.50mmol (0.064g) 放入水热釜中,再加入2.0mL聚乙二醇(PEG400),0.5mL 85wt%水合肼,0.5mL丙二胺,将水热釜置于140℃下反应5天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤2次,得到产率为20%的深红色块状晶体。EDX元素分析表明晶体只含K、Ba、Cu、Sb、S五种元素,且各元素含量比约为2:3:2:2:10。

[0034] 实施例4:

[0035] Rb₂Ba₃Cu₂Sb₂S₁₀晶体,称取初始原料RbCl 0.80mmol (0.096g)、Ba(OH)₂·8H₂O 1.00mmol (0.316g)、Cu 0.50mmol (0.032g)、Sb₂S₃ 0.25mmol (0.085g) 和S 2.00mmol (0.064g) 放入水热釜中,再加入2.0mL聚乙二醇(PEG400),0.5mL 85wt%水合肼,0.5mL丙二胺,将水热釜置于140℃下反应5天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤2次,得到产率为30%的深红色块状晶体。EDX元素分析表明晶体只含Rb、Ba、Cu、Sb、S五种元素,且各元素含量比约为2:3:2:2:10。

[0036] 实施例5:

[0037] Rb₂Ba₃Cu₂Sb₂S₁₀晶体,称取初始原料RbCl 1.00mmol (0.120g)、Ba(OH)₂·8H₂O 1.00mmol (0.316g)、Cu 1.00mmol (0.064g)、Sb₂S₃ 0.25mmol (0.085g) 和S 2.50mmol (0.080g) 放入水热釜中,再加入2.0mL聚乙二醇(PEG400),0.5mL 85wt%水合肼,0.5mL丙二胺,将水热釜置于140℃下反应7天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤2次,得到产率为50%的深红色块状晶体。EDX元素分析表明晶体只含Rb、Ba、Cu、Sb、S五种元素,且各元素含量比约为2:3:2:2:10。(见图1)。经单晶X射线衍射分析,该晶体组成式为Rb₂Ba₃Cu₂Sb₂S₁₀,其中较重的Rb、Ba、Cu、Sb、S五种元素与EDX元素分析结果一致,属于单斜晶系,C2/m空间群,晶胞参数 $a=15.9261(13)$ Å, $b=7.3417(5)$ Å, $c=9.2943(8)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.992(11)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=976.8(2)$ Å³, $Z=2$, $D_c=4.332$ g/cm³,晶体结构如图2所示。对晶体粉末进行XRD测试,结果如图3所示。UV-vis图谱测得半导体材料能隙为1.7eV(见图4),模拟太阳光下光响应电流为4μA/cm²(见图5)。

[0038] 实施例6:

[0039] Rb₂Ba₃Cu₂Sb₂S₁₀晶体,称取初始原料RbCl 1.30mmol (0.156g)、Ba(OH)₂·8H₂O 1.00mmol (0.316g)、Cu 1.00mmol (0.064g)、Sb₂S₃ 0.25mmol (0.085g) 和S 2.50mmol (0.080g) 放入水热釜中,再加入2.0mL聚乙二醇(PEG400),1.0mL 85wt%水合肼,将水热釜置于140℃下反应7天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤2次,得到产率为30%的深红色块状晶体。EDX元素分析表明晶体只含Rb、Ba、Cu、Sb、S五种元素,且各元素含量比约为2:3:2:2:10。

[0040] 实施例7:

[0041] Cs₂Ba₃Cu₂Sb₂S₁₀晶体,称取初始原料CsOH·8H₂O 50%水溶液0.536g (0.80mmol)、Ba(OH)₂·8H₂O 1.00mmol (0.316g)、Cu 0.50mmol (0.032g)、Sb₂S₃ 0.25mmol (0.085g) 和S 2.00mmol (0.064g) 放入水热釜中,再加入2.0mL聚乙二醇(PEG400),0.5mL 85wt%水合肼,0.5mL丙二胺,将水热釜置于140℃下反应5天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤2次,得到产率为10%的深红色块状晶体。EDX元素分析表明晶体只含Cs、Ba、Cu、Sb、S五种元素,且各元素含量比约为2:3:2:2:10。

[0042] 实施例8:

[0043] $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体, $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体, 称取初始原料 $\text{CsOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 50%水溶液0.670g (0.10mmol)、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.00mmol (0.316g)、Cu 1.00mmol (0.064g)、 Sb_2S_3 0.25mmol (0.085g) 和S 2.50mmol (0.080g) 放入水热釜中, 再加入2.0mL聚乙二醇(PEG400), 0.5mL 85wt%水合肼, 0.5mL丙二胺, 将水热釜置于140℃下反应7天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤2次, 得到产率为40%的深红色块状晶体。EDX元素分析表明晶体只含Cs、Ba、Cu、Sb、S五种元素, 且各元素含量比约为2:3:2:2:10。(见图1)。经单晶X射线衍射分析, 该晶体组成为 $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$, 其中较重的Cs、Ba、Cu、Sb、S五种元素与EDX元素分析结果一致, 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 晶胞参数 $a=16.122(2) \text{ \AA}$, $b=7.4037(5) \text{ \AA}$, $c=9.4085(8) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=116.514(15)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1004.9(2) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_c=4.524\text{g}/\text{cm}^3$, 晶体结构如图2所示。

[0044] 实施例9:

[0045] $\text{Cs}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_{10}$ 晶体, 称取初始原料 $\text{CsOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 50%水溶液0.871g (0.13mmol)、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.50mmol (0.474g)、Cu 1.00mmol (0.032g)、 Sb_2S_3 0.25mmol (0.085g) 和S 2.50mmol (0.064g) 放入水热釜中, 再加入2.0mL聚乙二醇(PEG400), 0.5mL 85wt%水合肼, 0.5mL丙二胺, 将水热釜置于140℃下反应7天。产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤2次, 得到产率为20%的深红色块状晶体。EDX元素分析表明晶体只含Cs、Ba、Cu、Sb、S五种元素, 且各元素含量比约为2:3:2:2:10。

[0046] 以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案, 然其并非用以限制本发明, 凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案, 均落在本发明的保护范围内。

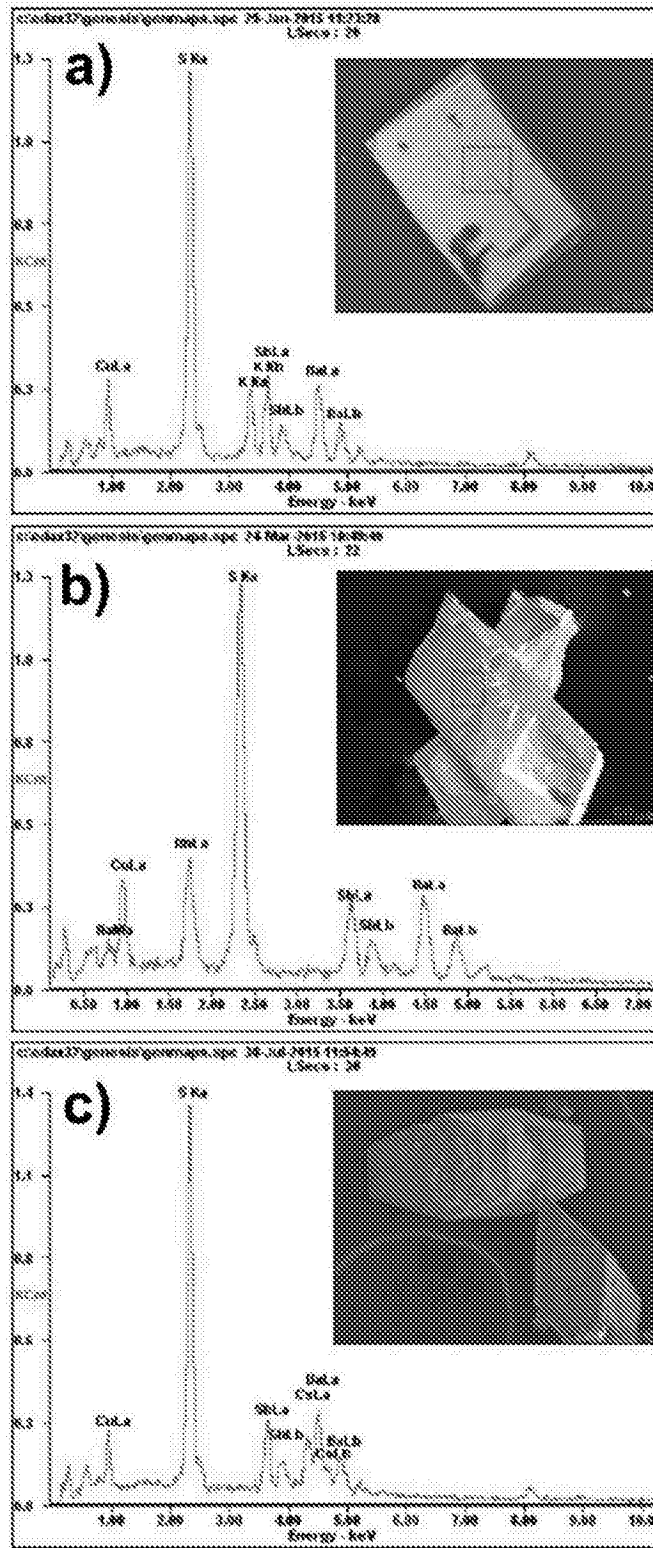


图1

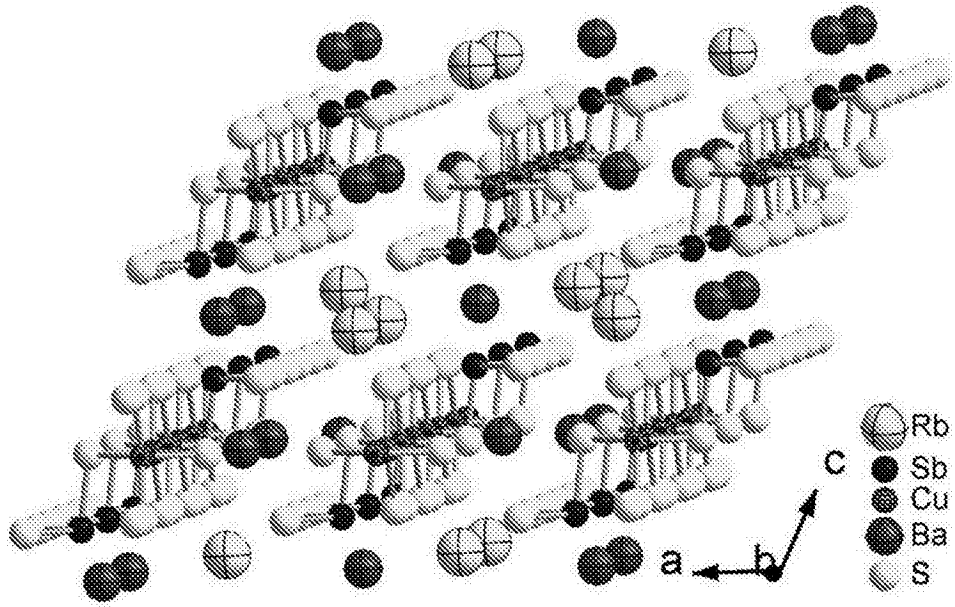


图2

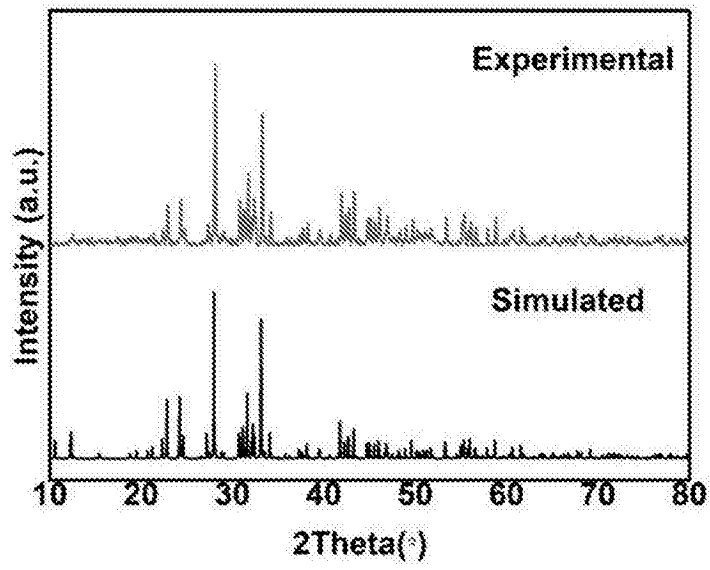


图3

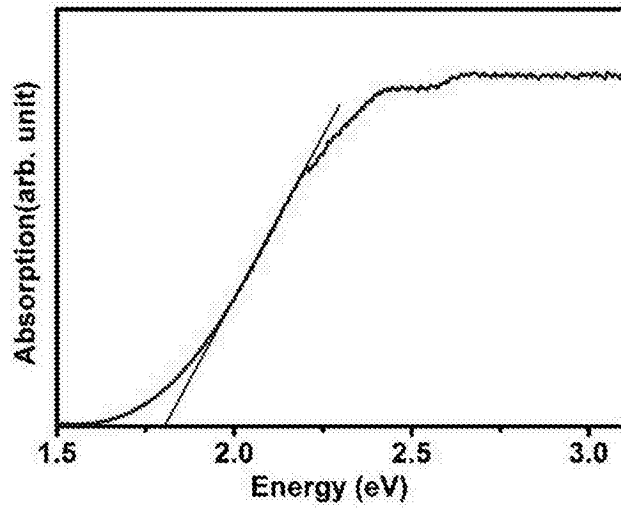


图4

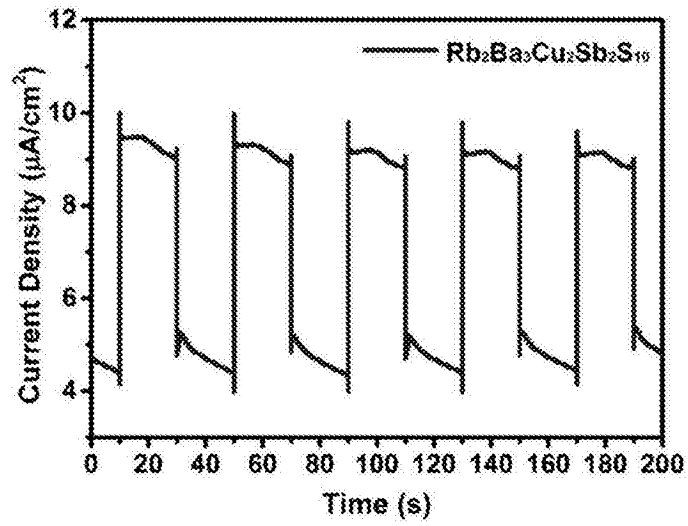


图5