

电压对电沉积 PbS 薄膜结构和性能的影响

韩文¹, 曹丽云², 黄剑锋^{2,3}, 吴建鹏², 曾燮榕³

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021; 2. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021;

3. 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

摘要: 采用阴极恒电压法在 ITO 导电玻璃表面沉积了 PbS 薄膜, 并用 X-射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)以及紫外/可见/近红外光谱仪对薄膜的结构和光学性能进行了表征, 研究了沉积电压对薄膜的相组成、显微形貌以及光学性质的影响。结果表明: 在 $U = 18\text{ V}$, $\text{pH} = 2.5$, 沉积时间为 20 min, 加入 EDTA 作络合剂的情况下, 可制备出沿 (111) 和 (200) 晶面取向生长的立方相 PbS 薄膜。薄膜组成均匀而致密, 对紫外线有较强的吸收作用, 而对可见光有较好的透过作用。随沉积电压增加, 薄膜的结晶性变好, 光吸收性能明显增强。

关键词: PbS 薄膜; 电沉积; 沉积电压; 光学性能

中图分类号: TN 213

文献标识码: A

文章编号: 1671-4431(2008)10-0008-03

Influence of Voltage on the PbS Thin Films Prepared by Electrodeposition

HAN Wen¹, CAO Li-yun², HUANG Jian-feng^{2,3}, WU Jian-peng², ZENG Xie-rong³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

3. Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: PbS thin films were prepared on ITO substrates by using a constant voltage cathodic electrodeposition process. The deposited thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and UV-Vis-NIR Spectrometer. The influences of deposition voltage value on the phase compositions, surface morphologies and optical properties of the films were investigated. Results show that cubic PbS thin films with oriented growth along (111) and (200) direction can be obtained at $U = 18\text{ V}$, $\text{pH} = 2.5$, $t = 20\text{ min}$ and adding EDTA as agent. The deposited thin films exhibit a dense surface morphology. The films are transparent to visible and infrared light, and have excellent absorbency to ultraviolet light. With the increase of deposition voltage, the crystallization and optical properties of the prepared PbS thin films are improved.

Key words: PbS thin films; cathodic electrodeposition; deposition voltage; optical property

作为IV族—VI族半导体中的重要一员,硫化铅(PbS)纳米晶由于具有小的直接带隙能(0.41 eV, 300 K)和较大的激子玻尔半径(18 nm)^[1],已被广泛应用于发光二极管(LED)^[2]、生物荧光探针^[3,4]、摄影、红外探测、 Pb^{2+} 离子选择性传感器和太阳能接收器^[5]等方面。随着科学技术的飞速发展,光电功能材料成为一类非常重要的材料,在信息、激光、计算机、自动化、航空航天以及现代化国防技术中有广泛而重要的应用^[6]。PbS薄膜作为光电薄膜的一种,在100—300 nm光谱范围内具有非常好的光敏性,被制成光敏电池而广泛用于家庭和军事领域。目前我国对PbS薄膜的研究较少,国外虽有少量介绍PbS薄膜制备方法的报道,但其

收稿日期: 2008-05-01.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0893)和深圳市特种功能材料重点实验室开放基金(0701).

作者简介: 韩文(1982-),女,硕士生. E-mail: 06hanwen@sust.edu.cn

制备方法多数较复杂,且杂质较多。基于电沉积法的众多优点,文中尝试采用阴极恒电位法沉积 PbS 薄膜,重点研究了沉积电压对薄膜结构和性能的影响。

1 实验

实验以石墨为阳极,乙醇、去离子水中超声清洗后的 ITO 玻璃作阴极。沉积液为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,并加入一定量的 EDTA 与 Pb^{2+} 络合来控制反应动力,3 种溶液的浓度分别为 0.01 mol/L , 0.05 mol/L 和 0.0025 mol/L , $\text{pH}=2.5$, 沉积时间均为 20 min 。实验中调节沉积电压的范围为 $2\text{--}90\text{ V}$, 使用阴极恒电压沉积的方式制备 PbS 薄膜。制备的薄膜在空气中自然晾干,在真空干燥箱中干燥 1 h 后进行结构及性能测试。

采用带薄膜附件的日本理学 D/max-2200PC 型自动 X 射线衍射仪对薄膜的相组成进行分析,采用 SPA400-SPI3800N 型原子力显微镜对薄膜的表面显微结构进行了表征,用 Lambda950 型紫外/可见/近红外光谱仪对部分试样的光学性能进行了测试。

2 结果分析

图 1 为不同电压下在 ITO 基板上沉积 PbS 薄膜的 XRD 谱图。由图 1 可以看出,沉积电压为 2.6 V 时得到的薄膜晶相主要由 Pb 组成,仅在 2θ 值为 31.31° 和 36.27° 处出现 PbS 的微弱衍射峰。随沉积电压的增加,Pb 的衍射峰逐渐减弱而 PbS 的衍射峰不断增强。当电压增大到 3.0 V 时,Pb 的衍射峰完全消失,只剩 PbS 和 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ 的衍射峰, $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ 来源于 ITO 玻璃,且 PbS 衍射峰的强度(111)面强于(200)面。说明沉积电压的增加,有利于 PbS 薄膜的生长。继续增加沉积电压,PbS 的衍射峰不断增强,当电压达到 4.0 V 时,薄膜的择优取向发生了变化,(200)面强于(111)面。当电压达到 18 V 时,衍射峰的强度达到最大,且薄膜的生长取向再次与 3.0 V 时相同。说明随着沉积电压的增加,薄膜的结晶程度逐渐提高,且择优取向也发生明显变化。此后继续增大电压,PbS 衍射峰的强度开始减弱,到 90 V 时已变得很低。这是由于沉积电压的增加会使得电极之间电势增加,电极之间发生放电沉积现象,放电沉积会导致薄膜的烧结熔融,从而使得薄膜的结晶性减弱。

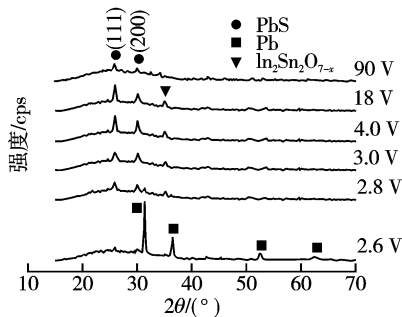


图1 不同沉积电压下在ITO基板上沉积 PbS 薄膜的XRD谱图

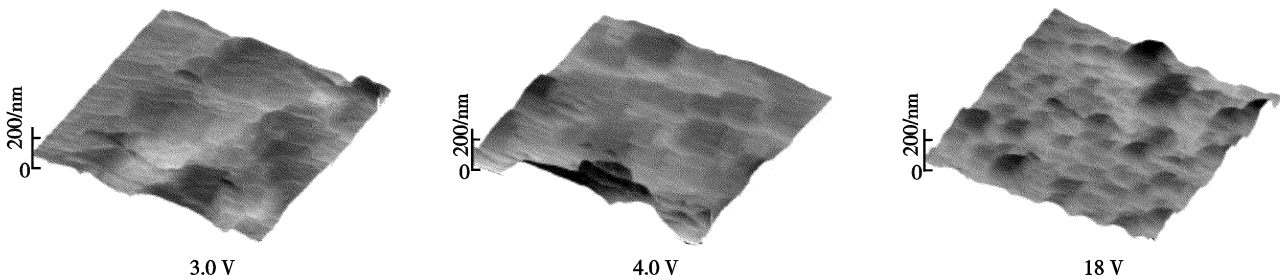


图2 不同沉积电压下在ITO基板上沉积PbS薄膜的AFM图

图 2 为不同电压下沉积 PbS 薄膜的 AFM 图。从图 2 中可以看出, 3.0 V 时沉积的薄膜表面平整、致密,起伏程度较小,且沿一定的方向层状生长,可见其结晶程度较差。随着电压的增加, 4.0 V 时薄膜表面起伏度增强,薄膜中的微小晶粒尺寸也逐渐增大,晶粒生长趋于均匀完整,但其生长方向却发生了明显变化,这与图 1 的 XRD 分析结果十分吻合。当电压达到 18 V 时薄膜表面的晶粒尺寸和高低起伏均达到约 200 nm ,而且薄膜生长取向再次与 3.0 V 时一样,这与 XRD 分析结果是一致的。这是因为沉积电压增大后薄膜的沉积功率也相应增加,单位时间范围内薄膜厚度也逐渐增加,有利于原子的取向排列,从而其结晶生长程度也提高。

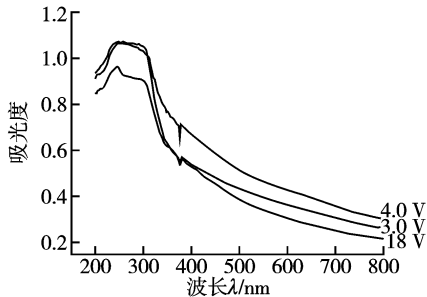


图3 不同沉积电压下在ITO基板上沉积 PbS 薄膜的紫外吸光谱图

图 3 是在不同的沉积电压下用电化学沉积法制备出的 **PbS** 薄膜的光吸收曲线。从图 3 中可以看出,3 条曲线变化趋势基本相同,只是吸收强度不同。随着沉积电压的增加,薄膜在紫外区域的光吸收明显增强。所制备的薄膜在波长为 500—900 nm 的可见光区域内对光的吸收很小,说明该薄膜对可见光有非常好的透过率,而对于波长小于 400 nm 的紫外光有强烈的吸收。且随着电压的增大,所制得的薄膜对紫外光的吸收强度不断增强。但当电压大于 4.0 V 时,增强趋势逐渐缓慢。

3 结 语

采用阴极恒电压沉积法可在 ITO 基板上制备出 **PbS** 薄膜,沉积电压是影响电沉积 **PbS** 薄膜结构与性能的最主要的工艺因素之一。在 $U = 3.0\text{—}18\text{ V}$ 范围内,均可以制备出沿 (111) 和 (200) 晶面取向生长的 **PbS** 薄膜。随着沉积电压的升高,薄膜表面 **PbS** 衍射峰逐渐增强,晶粒尺寸逐渐增大,结晶程度变好,光的吸收性能明显增强。

参考文献

- [1] Machol J L, Wise F W, Patel R C, et al. Vibronic Quantum Beats in PbS Microcrystallites[J]. Phys Rev B, 1993, 48(2): 819.
- [2] Patel A A, Wu F, Zhang J Z, et al. Synthesis, Optical Spectroscopy and Ultrafast Electron Dynamics of PbS Nanoparticles with Different Surface Capping[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(49): 11598.
- [3] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels[J]. Science, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [4] Chan W C W, Nie S M. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection[J]. Science, 1998, 281(5385): 2016-2018.
- [5] Seghaier S, Kamoun N, Brini R, et al. Structural and Optical Properties of PbS Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition[J]. Mater Chem Phys, 2006, 97(1): 71-80.
- [6] 唐伟忠.薄膜材料制备原理、技术及应用[M].北京:冶金工业出版社,1999.

(上接第 7 页)

- [9] 李 钊,张 梅,王习东.微波在冶金过程中应用的现状与前景[J].过程工程学报,2007,7(1):186-193.
- [10] 戴 英,张 跃,方 圆,等.高品质四针状氧化锌晶须的结构及生长机理[J].北京科技大学学报,2002,24(2):200-202.
- [11] Zhou Jian, Wang Zhidong, Wang Lin, et al. Synthesis of ZnO Hexagonal Tubes by a Microwave Heating Methods[J]. Superlattices and Microstructures, 2006, 39: 314-318.
- [12] Wu Lili, Wu Youshi, Pan Xiaoru, et al. Synthesis of ZnO Nanorod and the Annealing Effect on its Photoluminescence Property[J]. Optical Materials, 2006, 28: 418-422.
- [13] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H. Correlation Between Photoluminescence and Oxygen Vacancies in ZnO Phosphors[J]. J Appl Phys, 1996, 68(3): 403-405.
- [14] 周 健,程吉平,傅文斌,等.2 450 MHz/5 kW 改进的单模腔型微波烧结系统研制[J].武汉工业大学学报,1999,21(4):4-6.