

PbS 薄膜的研究进展

韩 文^{1,2}, 曹丽云¹, 黄剑锋¹

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

摘要:通过对 PbS 薄膜的结构特征、制备方法、应用领域的综述, 提出并设计了水热法、溶胶凝胶法和水热电沉积法等几种简单的制备 PbS 薄膜的新方法, 展望了 PbS 薄膜的发展前景, PbS 薄膜将向制备简单化、功能完善化、应用多样化的方向发展。

关键词: PbS 薄膜; 结构; 制备; 应用

中图分类号: TN213

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2008)04-0744-04

Research Progress on PbS Thin Films

HAN Wen^{1,2}, CAO Li-yun¹, HUANG Jian-feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Through the summarization of PbS thin films in its crystal structure, preparation technologies and applications, several simple progresses including hydrothermal method, sol-gel process and hydrothermal electrochemistry technology for deposition of PbS thin film are designed and suggested. The development of PbS thin films in China is prospected. It is expected that the development of PbS thin films will head for the aim of facile preparation, integrated functions and various applications.

Key words: PbS thin films; structure; preparation; application

1 引 言

最近几十年,随着电子器件性能的不断提高和材料应用范围的不断扩大,薄膜材料的研究获得了迅速发展,目前已成为真空、微电子和材料科学中一个最活跃的边缘学科。在今天的固态电子器件与电路中,难以找到没有薄膜的部分,薄膜材料以其独特的工艺和优良的性能在社会经济生活中得以广泛应用^[1]。

在各种电子和光电子装置中多晶半导体薄膜的应用越来越广。元素化合生成像 PbS、PbSe、PbTe 等铅盐,它们在半导体上得到非常广泛的应用。它们以单晶或多晶的形式被用作红外探测器的窗口,更多的是最近被用作红外发射器及太阳能控制器的覆料。相对于其他半导体,铅盐所体现出来的性质是独特的,由于这些原料在科技上的重要性,它们已成为研究的热点。作为 IV ~ VI 族半导体中的重要一员,硫化铅(PbS)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),其纳米晶已被广泛应用于发光二极管(LED)、生物荧光探针、摄影、红外探测、Pb²⁺ 离子选择性传感器和太阳能接收器^[2-5]等方面。

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0893)

作者简介:韩 文(1982-),女,硕士.主要从事功能薄膜及应用的研究。

通讯作者:黄剑锋. E-mail:huangjf@sust.edu.cn

2 PbS 的结构特点

PbS 晶体的结构属于 NaCl 型,在自然界中 PbS 晶体常以立方体的晶形出现,有时也以八面体的晶形出现。其生长习性与生长时溶液的过饱和度有关。在过饱和度较高的溶液中,PbS 晶体的生长习性为八面体 $\{111\}$;在过饱和度溶液较低的溶液中,生长习性为立方体 $\{100\}$ 。由 PBC 理论分析发现 PbS 晶体的 $\{100\}$ 面为 F 面, $\{111\}$ 面为 K 面, $\{110\}$ 面为 S 面,因此其理论生长习性为立方体^[6],如图 1 所示。

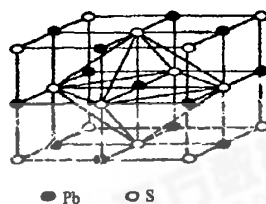


图 1 PbS 晶体的结构^[6]

Fig. 1 Structure of PbS crystals

3 PbS 薄膜的已有制备工艺

PbS 薄膜的制备方法目前报道的不多,常见的有:电化学沉积法、化学浴沉积法(CBD)、连续离子层吸附反应法(SILAR)、液-液接触反应法等。

3.1 电化学沉积法

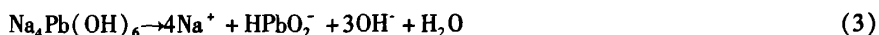
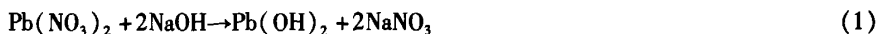
电化学沉积可分为阴极式沉积和阳极式沉积。阴极式沉积方法一般适于制备纳米晶金属或半导体。电沉积过程中,阴极附近溶液中的金属离子放电形成更低价的金属离子或金属单质,金属单质可直接通过电结晶而沉积到阴极上,更低价的金属离子则通过与溶液中的阴离子结合形成沉淀而在阴极沉积出来。阳极式沉积一般适合于沉积能够在电沉积溶液中形成沉淀的无机化合物,而且该化合物在该溶液中能够与其中的阴离子形成络合离子,在电沉积过程中,溶液中的络合离子在阳极放电,使络合离子失去一个或多个阴离子而重新生成沉淀,在阳极基体上沉积出来^[7]。

Mondal 等^[8]使用电化学沉积法制了 PbS 薄膜。将一块干净的 TCO 玻璃衬底和一个铅条(纯度为 99.9%)浸入一份由 10 mL 0.1 mol/L 的 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ (98%), 10 mL 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (99%), 10 mL 0.01 mol/L 的 Na_2EDTA (99%) 和 70 mL 蒸馏水组成的溶液中。外电路将这段铅条和 TCO 玻璃用一段短的铜线链接起来。铅条作为阳极慢慢自我腐蚀,而 TCO 作为阴极,沉积薄膜。最适宜 pH 为 3,温度在 80 °C。室温也可,但生长速率很慢。电化学沉积制备 PbS 薄膜的基本原理是当铅条被浸入 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 溶液中,并且外面用导线与 TCO 玻璃连接起来后,铅条将会自然的慢慢溶于溶液中,变为 Pb^{2+} ,释放 2 个电子,通过外电路流向 TCO 一极,溶液中的 Pb^{2+} 被吸到阴极, Pb^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在阴极均得电子,分别生成 Pb 和 S,结合成 PbS。该方法设备简单,成本较低,不受基片形状和尺寸的限制,且实验过程易于控制,不会有毒性气体产生。但由于是原电池原理,放电速率较慢。致使薄膜生长速率也较慢,且受温度影响较大。

3.2 化学浴沉积法

CBD(chemical bath deposition)法是一种化学沉积薄膜的方法。最早的报道是 1910 年 Houser 等利用此方法制备了 PbS 薄膜^[9]。作为一种液相薄膜沉积技术,化学浴沉积即将经过预处理的衬底(玻璃、石英等)浸入含有金属离子、络合物剂和 S 离子或 Se 离子的溶液中,从而获得半导体薄膜的一种技术。

Seghaier 等及 Fernandez-Lima 等^[2,10]使用化学浴沉积法制备了 PbS 薄膜。实验在一个反应溶液中进行,该溶液用一个 50 mL 的大烧杯盛放,内含浓度为 0.165 ~ 0.185 mol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。该反应体系与硫脲(0.09 ~ 0.20 mol/L)在碱性水溶液中混合。碱性溶液用 0.55 ~ 0.60 mol/L NaOH 溶液。加入蒸馏水使溶液体积达 50 mL,然后将干净的玻璃片垂直浸入溶液中。而后将装有反应溶液的大烧杯放入到热水浴中。其沉积原理如式(1)~(5)所示。





最终沉积的薄膜是均匀的,很好的附着在基片上,表面是黑色的,就像镜子一样,如图2所示。此外, Oshero^[11]又进一步研究了在CBD法中溶液组成对PbS薄膜生长的影响,结果表明随着 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度的增加,制得的PbS晶粒尺寸越来越小,薄膜表面越来越均匀致密。

该方法设备简单,易于操作,在室温、常压下的水溶液中便可进行,且可进行较大面积的沉积。但对基片要求较严格,且所制备的薄膜的性质受制备条件的影响较大,不易控制。

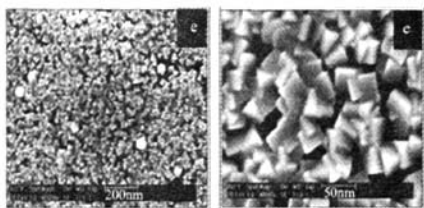


图2 CBD法制得的PbS薄膜的SEM图^[10]

Fig.2 SEM surface micrograph of PbS thin films deposited on glass substrate by CBD

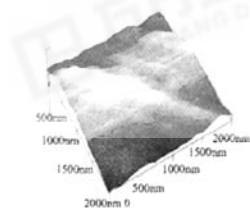


图3 SILAR法制得的PbS薄膜的SEM图^[14]

Fig.3 SEM surface micrograph of PbS thin films deposited on glass substrate by SILAR

3.3 连续离子层吸附反应法(SILAR)

SILAR(successive ionic layer adsorption and reaction)是在化学浴沉积(chemical bath deposition)和原子层外延生长(atomic layer epitaxy)的基础上发展起来的一种化学法成膜技术。采用了独立的离子前驱体^[12,13],使得溶液中不能形成沉淀物的团簇体,从而避免均相沉积机理的影响,在非均相生长机理的控制下,得到均一性好,致密度高的薄膜。

Puiso等^[14]使用SILAR法制备PbS薄膜,如图3所示。该实验在室温、常压下进行,前驱体溶液是0.2 mol/L的 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 和0.4 mol/L三乙醇胺在 $\text{pH}=7$ 下混合(提供 Pb^{2+}),以0.4 mol/L硫代乙酰胺, $\text{pH}=4.6$ (提供 S^{2-})。该法与CBD法相似,在室温、常压下的水溶液中便可进行,但它们薄膜生长模式不同: CBD法中所有的前驱液同时存在于一个体系中,而SILAR法是将严格处理后的基片逐次浸入不同的前驱液中。此法可大面积沉积薄膜,但生长速率较慢,产率也难以控制。

3.4 液-液接触反应法(LLIRT)

Hawaladar等^[16]使用液-液接触反应法(liquid-liquid interface reaction technique)制得了PbS薄膜。用注射器将0.2 mL含有 H_2S 的饱和 CCl_4 溶液注射到含有 10^{-4} mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液表面该溶液放在(15 cm × 15 cm × 2 cm)的聚丙烯容器中,表面接触发生反应,生成纳米PbS薄膜。当所有 CCl_4 都蒸发完后,用一个油泵慢慢压缩薄膜,然后将一个玻璃基片(1 cm × 1 cm × 0.25 cm)以0.5 cm/min的速度垂直进入溶液中,在以同样的速度垂直提升,这样薄膜将会在沾有溶液的地方慢慢沉积,如图4所示。该方法不需后期的晶化热处理,避免了薄膜在热处理过程中可能导致的开裂、卷曲等缺陷的出现。但此法细节要求过高,不易于薄膜生长速率和厚度的控制。

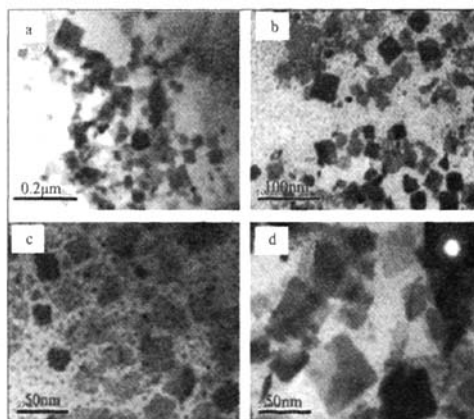


图4 LLIRT法制得的PbS薄膜的TEM图^[15]

Fig.4 TEM surface micrograph (a~d) of PbS Thin films deposited by LLIRT

4 几种制备 PbS 薄膜的工艺设计

4.1 水热法

水热法制备薄膜在高压容器内的高温高压流体中进行。将一定量的 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 溶液和一定量的 Na_2S 溶液混合,再加入少许 HAc 调节 pH 值,在一定的温度和压力下沉积一段时间,有望得到 PbS 薄膜。在这一过程中,控制溶液的 pH 值、Pb/S 的比值、反应温度以及压力、时间等条件是 PbS 薄膜形成的关键。

4.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶(sol-gel)工艺是一种湿法化学工艺。它是将金属醇盐或其他盐类溶解在醇、醚等有机溶剂中形成均匀的溶液(solution),溶液通过水解和缩聚反应形成溶胶,进一步的聚合反应经过溶胶-凝胶反应形成凝胶(gelation),将凝胶热处理除去剩余的有机物和水分,最终形成所需的薄膜。

采用合适的硫源(如 NaHS 、 Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}$ 等),以可溶性铅盐如 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 等引入前驱体阳离子,在合适的溶剂和 pH 值条件下经过水解和缩聚反应制备成溶胶,然后通过浸涂等成膜方法制成薄膜,最后经干燥和热处理有望获得 PbS 薄膜。

4.3 水热电沉积法

水热电沉积法是在水热釜内设置两个与电源相连的电极,阴阳极均置于釜体内,通过恒温槽对水热釜进行温度控制,在超临界条件下直接会合成致密的薄膜。该方法将水热沉积与电沉积溶为一体,避免了后期热处理,其不仅简化了制备工艺,节约了成本,而且提高了薄膜与基体的结合力。实验以 ITO 透明导电玻璃为阴极,以石墨为阳极。沉积液为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,并加入一定量的 EDTA 与 Pb^{2+} 络合来控制反应动力,使用稀 HAc 或稀 NaOH 来调节溶液的 pH 值。实验中通过改变沉积电压及溶液的 pH 值、溶液配比等来研究制备条件对样品性能的影响。

5 PbS 薄膜的应用领域

由于科学技术的飞速发展,光电功能材料在信息、激光、计算机、自动化、航空航天以及现代化国防技术中广泛的应用^[16]。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,被制成光敏电池广泛用于家庭和军事领域。在 1946 年,Cashman 等首次报道了 PbS 薄膜用于探测技术,主要用在军事工业中的红外检测器,它能探测到导弹喷焰的红外辐射并报警。硫化铅红外检测器在预警卫星上有其独特的作用^[17-19],红外探测器采用硫化铅双线性阵列,响应波长为 1 ~ 4 μm ,峰值波长接近于 217 μm ,可用于收集导弹尾焰和地气系统的红外辐射。美国的国防支援计划(DSP)预警卫星配有由 6000 个硫化铅探测元组成的焦面阵列,能探测到波长为 217 μm 左右的红外辐射。这样,探测器就具有很强的探测能力^[20]。

6 结束语

目前我国对 PbS 薄膜的研究较少,在仅有的少量报道中,多数都是对其红外探测器及某方面性质的介绍,很少有对其结构、制法、应用等全面的介绍。国外虽有少量介绍 PbS 薄膜制备方法的报道,但其制备方法多数较复杂,且杂质较多。如何通过简单的化学工艺来制备均匀、致密、低缺陷的 PbS 薄膜;进一步研究与开发薄膜的光学、电学性能;PbS 薄膜的结构、性质与应用的关系等方面将是今后对 PbS 薄膜的研究重点。

参 考 文 献

- [1] 刘晚新. SILAR 法制备半导体薄膜及其光电性能的研究[D]. 天津:天津大学硕士学位论文,2003.
- [2] Seghaier S, Kamouna N, Brini R, et al. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97: 71-80.
- [3] Wang S F, Gu F, Lu M K. Sonochemical synthesis of hollow PbS nanospheres[J]. *Langmuir*, 2006, 22: 398-401.
- [4] Zuo F, Yan S, Zhang B, et al. L-cysteine-assisted synthesis of PbS nanocube-based pagoda-like hierarchical architectures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 2831-2835.

(下转第 765 页)

- [15] 余刚,傅俊,戴小伟. NCQCS 生料质量控制系统原理及应用[J]. 中国水泥,2005,(10):65-67.
- [16] 李海平,关生林. 用 r-matric 皮带透视分析仪在线控制生料质量[J]. 中国水泥,2003,(6):21-25.
- [17] 赵向东,关生林. γ -Matric 在线分析仪在水泥行业的应用[J]. 中国水泥,2004,(7):59-61.
- [18] 张荣生. 率值配料自动控制系统助手的研究[J]. 水泥,2007,(4):50-53.

(上接第 747 页)

- [5] Bashouti M, Lifshitz E. PbS sub-micrometer structures with anisotropic shape; ribbons, wires, octapods, and hollowed cubes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47:678-682.
- [6] 李汶军, 施尔畏, 郑燕青, 等. 硫化物晶体的生长习性[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3):392-396.
- [7] Morrison S R. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*[R]. New York: Plenum, 1980.
- [8] Mondal A, Mukherjee N. Cubic PbS thin films on TCO glass substrate by galvanic technique[J]. *Materials Letters*, 2006, 60:2672-2674.
- [9] Nair P K, Nair M T S, Garcia V M, et al. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications[J]. *Solar Energy and Solar Cells*, 1998, 52:313-314.
- [10] Fernandez-Lima F A, Gonzalez-Alfaro Y, Larramendi E M, et al. Structural characterization of chemically deposited PbS thin films[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 136:187-192.
- [11] Osherov A, Ezersky V, Golan Y. The role of solution composition in chemical bath deposition of epitaxial thin films of PbS on GaAs(100)[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 308(2):334-339.
- [12] Lindroos S. Growth and characterization of zinc sulfide thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. *Materials Research Bulletin*, 1997, 33:453-459.
- [13] Lindroos S. Deposition of manganese-doped zinc sulfide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 263:79-84.
- [14] Puiso J, Tamulevicius S, Laukaitis G, et al. Growth of ultra thin PbS films by SILAR technique[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 428:223-226.
- [15] Hawaldar R R, Umarji G G, Ketkar S A. Nanoscale multilayer PbS thin films fabricated by liquid-liquid interface reaction technique for solar photovoltaic applications[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 132(1-2):170-173.
- [16] 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, 106-119.
- [17] 王曼霞, 赵稼祥. 国外红外材料的现状与展望[J]. 宇航材料工艺, 1996, 3:1-6.
- [18] 韩建忠. 光电材料技术[J]. 军用新材料技术, 1996, 5:90-92.
- [19] Hoffman C A, Meyer R J. InAs-GaSb-AlSb quantum confined structures for IR applications, Growth and characterization of materials for infrared detectors II[J]. *Proceedings of the Meeting*, 1995, 7:124-136.
- [20] 朱福良, 华一新. 用硫化钠与乙酸铅制备硫化铅[J]. 云南冶金, 2002, 31(5):25-28.