# SnS 纳米粉体及薄膜的制备与表征

### 摘要

硫化锡(SnS)的直接禁带宽度 Eg 约为 1.2~1.5eV,接近太阳能电 池的最佳禁带宽度 1.5eV,在理论上其能量转换效率达到 25%;其吸 收系数 α>10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>;其组成元素 S 和 Sn 在地球上储量丰富、廉价、无 毒,有很好的环境兼容性。因此,它作为太阳能电池吸收层具有独特 的优越性。本文主要研究了 SnS 纳米粉体及薄膜的制备技术并对其结 构、成分和性能进行了表征。

采用直接沉淀法和均匀沉淀法制备了 SnS 纳米粉体。对所得样品 用 XRD、SEM 、EDS 等分析手段进行了表征,探讨了热处理对粉体 结构性能的影响,并对所用的两种制备方法作了简要的比较。结果表 明:两种方法得到的样品均为斜方晶体结构的多晶 SnS 粉体;采用直 接沉淀法合成的粉体粒径范围在 20-50nm,且粒度分布十分均匀;采 用均匀沉淀法合成的粉体粒径大小在 30nm 到 100nm 不等,粉体中的 S 和 Sn 原子更接近化学计量比 1:1,品质更好。

采用化学浴法和连续离子反应法制备了 SnS 薄膜。研究了不同工 艺条件和参数对 SnS 薄膜品质的影响,得到了制备 SnS 薄膜的优化 工艺条件,并从理论上分析了两种方法制备过程中 SnS 薄膜的形成机 理。结果表明:化学浴法制备过程中反应物三乙醇胺的浓度、溶液的

i

pH 值对反应有很重要的影响。连续离子反应法获得的优化工艺条件 为:氯化亚锡的浓度是 0.2mol/L,硫化钠的浓度是 0.1 mol/L;氯化亚 锡溶液的反应温度是 60℃,硫化钠溶液的反应温度是室温。利用 XRD、SEM 等分析手段对所得 SnS 薄膜样品进行了表征, XRD 分 析结果表明,所制备的薄膜样品为 SnS; SEM 观察结果显示,化学 浴法制备的薄膜样品的表面较之连续离子反应法所得到的薄膜样品 的表面晶粒更加细小均匀,致密平整。

利用紫外-可见分光光度计测量 SnS 薄膜的吸光度光谱,对其光 学性能进行了研究。研究了化学浴法中不同工艺条件对 SnS 薄膜光学 性能的影响,同时计算了不同工艺条件下 SnS 薄膜样品的光学直接能 带间隙。结果表明:随着沉积时间的延长, SnS 薄膜的直接能带间隙 从 1.9eV 减小到 1.7eV;随着沉积温度的升高, SnS 薄膜的直接能带 间隙从 1.6eV 减小 1.5eV。

关键词:太阳能电池, SnS, 纳米粉体, 薄膜, 光学性能

ii

# THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SnS NANOPOWDERS AND THIN FILMS

# ABSTRACT

Tin sulfide has an direct energy gap of Eg (1.2~1.5eV), which is very close to the optimum energy gap 1.5eV of solar cells, and it has a high absorption coefficient ( $\alpha$ >10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>) and a high conversion efficiency (25%). In addition, elements Sn and S are abundant and non-toxic in nature. Therefore, SnS has its own advantage as an absorption layer of solar cells. In this thesis, the preparation of SnS nanopowders and thin films have been reported and the structure, composition and properties of them were investigated.

Tin sulfide nanopowders were successfully prepared by direct precipitation method and homogeneous precipitation method. The obtained specimen were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), etc. The influence of heat treatment on the structure and performance of the nanopowders were studied and a comparison between the two routes were made. The results showed that the prepared powders by the two methods were polycrystallinc SnS with orthorhombic crystal structure. The average size of the powders synthesized by the direct precipitation method were 20-50nm with very good homogeneity. Powders with an average diameter of 30-100nm were synthesized by the homogeneous precipitation method and the atomic ratio of Sn:S were stoichiometric 1:1.

Thin films of tin sulfide were prepared by the chemical bath deposition method and successive ionic layer adsorption and reaction method. The influence of different reaction conditions on SnS thin films were studied and the optimum reaction conditions were obtained. The reaction mechanism of two methods were studied. It was found that the concentration of TEA and ammonia were very important in the SnS thin films preparation by the chemical bath deposition method. The optimized conditions of successive ionic layer adsorption and reaction method were: the SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O concentration was 0.2mol/L and the temperature of the SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O solution was 60 °C, the Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O concentration was 0.1mol/L and the temperature of the Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O solution was room temperature. SnS thin films specimen were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), etc. XRD results showed that the prepared thin films were SnS. SEM observation showed that surface of SnS thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction method were coarser than that of the thin films deposited by chemical bath method.

UV-VIS spectrophotometer was used to measure the optical

iv

absorbance properties of the SnS thin films. The influence of optical properties of SnS thin films prepared at different deposition conditions by chemical bath deposition method were revealed, among the optical direct band gap of all measured samples were calculated. With the increase of deposition time, the direct band gap of thin films decreased from 1.9eV to 1.7eV. With the increase of bath temperature, the direct band gap of the thin films decreased from 1.6eV to 1.5eV.

KEY WORDS: solar cells, tin sulfide, nanopowders, thin films, optical properties

# 浙江工业大学学位论文原创性声明

本人郑重声明:所提交的学位论文是本人在导师的指导下,独立进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经加以标注引用的内容外,本论文不包含其他个 人或集体已经发表或撰写过的研究成果,,也不含为获得浙江工业大学或其它教 育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体, 均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

作者签名: 日期: 年 月 日

# 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定,同意学校保 留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借 阅。本人授权浙江工业大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库 进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密口,在\_\_\_\_\_年解密后适用本授权书。

2、不保密口。

(请在以上相应方框内打"√")

| 作者签名: | 日期: | 年 | 月 | 日 |
|-------|-----|---|---|---|
| 导师签名: | 日期: | 年 | 月 | 日 |

# 第一章 绪 论

# 1.1 引言

能源是人类社会赖以生存的物质基础,是经济和社会发展的重要保证,随着 全球人口的增加和人民生活水平的不断提高,对能源的需求日趋强劲。但是煤炭、 石油、天然气等主导能源是不可再生能源,其大规模的开发利用,迅速消耗着地 球亿万年的宝贵积存,不仅使人类面临资源枯竭的压力,同时也带来了气候变化、 生态破坏等严重的环境问题,直接威胁着人类的可持续发展。随着科学技术的进 步,人类对可再生能源尤其是太阳能、风能、水能等新型可再生能源的认识不断 深化。这些能源资源分布广,开发潜力大,环境影响小,可以持续利用,有利于 促进经济社会的不断发展,因此,世界各国都将开发利用可再生能源当作21世纪 能源发展的基本选择。 美国能源部的专家指出,可再生能源技术中最重要的是光 伏技术<sup>[1]</sup>。利用光生伏特效应(Photovoltaic Effect)制成的光伏电池是一种真正实 现零污染排放的洁净的可再生能源,很容易实现并网发电或作为独立能源。充分 开发利用太阳能是世界各国政府可持续发展的能源战略决策,其中阳光发电则最 受瞩目。人类对绿色能源的渴求,使得太阳能光伏电池从天上走到地上,太阳光 发电远期将大规模并网,近期可解决特殊应用领域的需要,从环境保护和可持续 功能两方面都具有重要的意义。许多能源专家预计2050年太阳能光伏发电将为世 界提供10%的电力。在新的一轮能源革命中,光伏发电有可能成为先锋,因此, 许多国家都把光伏作为高科技角逐的前沿领域之一。

太阳电池发电具有许多优点<sup>[2]</sup>,如安全可靠,无噪声,无污染,能量随处可 得,不受地域限制,无需消耗燃料,无机械转动部件,故障率低,维护简便,可 以无人值守,建设周期短,规模大小随意,无需架设输电线路,可以方便地与建 筑物结合等。这些优点都是常规发电和其他发电方式所不及的。

制作太阳能电池主要是以半导体材料为基础,其工作原理是利用光电材料吸收光能后发生光电转换反应。根据所用材料的不同,太阳能电池可分为:1) 硅

太阳能电池<sup>[3]</sup>; 2) 以无机化合物如III-V化合物砷化镓<sup>[4]</sup>、II-IV族化合物碲化镉 <sup>[5]</sup>、多元化合物铜铟硒<sup>[6]</sup>等为材料的电池; 3) 功能高分子材料制备的大阳能电池 <sup>[7]</sup>; 4) 纳米晶太阳能电池等<sup>[8]</sup>。不论以何种材料来制作电池,对太阳能电池材料 一般的要求有:

(1) 半导体材料的禁带不能太宽;

- (2) 要有较高的光电转换效率;
- (3) 材料本身对环境不造成污染;
- (4) 材料便于工业化生产且材料性能稳定。

硅系列太阳能电池中,单晶硅大阳能电池转换效率最高,技术也最为成熟, 高性能单晶硅电池是建立在高质量单晶硅材料和相关的热加工处理工艺基础上 的。现在单晶硅的制备工艺己近成熟,在电池制作中,一般都采用表面织构化、 发射区钝化、分区掺杂等技术<sup>[9]</sup>,开发的电池主要有平面单晶硅电池和刻槽埋栅 电极单晶硅电池。提高转化效率主要是靠单晶硅表面微结构处理和分区掺杂工 艺。单晶硅太阳能电池转换效率无疑是比较高的,在大规模应用和工业生产中仍 占据主导地位,但由于受单晶硅材料价格及相应的繁琐电池工艺影响,致使单晶 硅成本价格居高不下,要想大幅度降低其成本是非常困难的。为了节省高质量材 料,寻找单晶硅电池的替代产品,现在发展了薄膜太阳能电池,其中多晶硅薄膜 太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池就是典型代表。非晶硅太阳能电池由于具有 较高的转换效率和较低的成本及原材料损耗少等特点,有着极大的潜力,但是它 的长期稳定性不高<sup>[10]</sup>,直接影响了它的实际应用,如果能进一步解决稳定性问题 及提高转换率问题,那么,非晶硅大阳能电池无疑是太阳能电池的主要发展产品 之一。为了寻找单晶硅电池的替代品,人们除开发了多晶硅、非晶硅薄膜太阳能 电池外,又不断研制其它材料的太阳能电池。其中主要包括砷化镓Ⅲ-V族化合 物、硫化镉、碲化镉及铜铟硒(CIS)薄膜电池等。有些多晶薄膜电池的效率较非 晶硅薄膜太阳能电池效率高,成本较单晶硅电池低,并且也易于大规模生产。砷 化镓等Ⅲ-V<sup>[11]</sup>化合物及铜钢研薄膜电池由于具有较高的转换效率受到人们的普 遍重视。CIS<sup>[12]</sup>作为太阳能电池的半导体材料,具有价格低廉、性能良好和工艺 简单等优点,将成为今后发展太阳能电池的一个重要方向,唯一的问题是材料的 来源,由于铟和硒都是比较稀有的元素,因此,这类电池的发展又必然受到限制。

基于以上几个方面考虑, 硅是最理想的太阳能电池材料, 这也是目前太阳能电池 "以硅材料为主的主要原因。但随着新材料的不断开发和薄膜技术的飞跃发展, 以 其它材料为基础的薄膜太阳能电池也愈来愈显示出诱人的前景, 愈来愈受到人们 的青睐。人们选择薄膜太阳电池材料的依据通常是<sup>[13]</sup>:

(1) 光学能量间隙Eg在0.8eV~1.7eV;

- (2) 材料为直接跃迁型半导体,吸收系数大于10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>;
- (3) 容易实现大面积低成本的薄膜制作工艺;
- (4) 可在玻璃基片或透明塑料等低价基片上制作薄膜;
- (5) 材料的热稳定性和化学稳定性较好。

薄膜电池由于其成本低、效率高及适合于规模化生产等巨大潜力引起了全球 生产厂家的兴趣,国外厂家更是不断投入大量资金探索新工艺和开发新产品。据 专家预测,近期全球光电产品年产量将会增加到263.5MW,其中薄膜太阳能电池 年产量将达到91.5MW,占太阳能电池总产量的34.7%。表1-1为国外厂家生产的 最好的薄膜太阳能电池组件的性能参数<sup>[14]</sup>。

| 公司名称               | 材料    | 面积(cm <sup>2</sup> ) | 效率(%) | 功率(W) |
|--------------------|-------|----------------------|-------|-------|
| Solar Cells Inc    | CdTe  | 6879                 | 7.7   | 53.1  |
| APS                | Si/Si | 11522                | 4.6   | 53.0  |
| Siemans Solar Ind  | CIS   | 3832                 | 11.2  | 43.1  |
| BP Solar           | CdTe  | 4540                 | 7.8   | 35.6  |
| Goldan Photon      | CdTe  | 3528                 | 7.7   | 27.5  |
| Fuji               | Si/Si | 1200                 | 6.9   | 10.7  |
| Siamens Solar      | CIS   | 938                  | 11.1  | 10.4  |
| Mataushits Battery | CdTe  | 1200                 | 8.7   | 10.0  |
| BP Solar           | CdTe  | 706                  | 10.1  | 7.1   |
| USSC               | Si/Si | 3676                 | 6.2   | 22.8  |

表1-1 最好的薄膜电池组件参数

经过几十年的探索,我国在薄膜太阳能电池方面也取得了很大的进展,但是, 目前还只局限于实验室研究阶段,与国外相比有较大的差距。因此,我们必须加

快这方面研究的步伐。

从表1-1可以看出,薄膜太阳能电池研究无论从其效率还是功率都已取得了 很大的进展。然而,用于制备这些太阳能电池的很多材料(如Cd)都是有毒的, 它不但会污染环境,而且还会危害操作人员健康,人们不能容忍在获取清洁能源 的同时,又对人体和人类生存空间造成新的危害。另外,有些元素在地球上的储 量十分有限,不适合于大批量应用于太阳能电池,因此,继续研究开发其它先进 的太阳能电池材料仍是目前极为重要的课题。

近年来,斜方晶系的硫化锡(SnS)作为一种新型的太阳能电池材料,引起了 科学界的广泛关注。硫化锡是一种IV-VI族化合物半导体,一硫化锡(SnS)为棕黑 色立方晶体,相对密度5.22(25℃),熔点882℃,沸点为1230℃,不溶于水,在热 的浓盐酸中溶解成二氯化锡。不溶于硫化钠或硫化铵溶液,但当硫化胺中含有多 硫化铵时,一硫化锡被多硫离子氧化为二硫化锡,后者与硫化胺反应而溶解。让 锡在硫蒸气中燃烧可得到一硫化锡,通硫化氢于二价锡盐溶液,可得到棕色的一 硫化锡沉淀。它天然的为一种P型半导体材料,晶体硫化锡的空穴迁移率为 90cm2V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>。它的直接禁带宽度为1.2eV~1.5eV左右,与太阳光有很好的光谱匹 配,适宜于制造太阳电池<sup>[15]</sup>。它们对太阳光的吸收系数大,硫化锡薄膜对光子 能量在1.5eV以上的光的吸收系数在10<sup>4</sup>/cm以上,因此只要几个微米厚的硫化锡 薄膜,就可吸收极大部分太阳光的能量,有利于制作薄膜太阳电池;硫化锡薄膜 的禁带宽度可以用调节Sn/S原子比的办法进行调节,从而可使各种波长的光都得 到有效利用;硫、锡等矿物资源在我国十分富有;硫化锡无毒,不会造成环境污 染。

1.2 半导体纳米材料

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于1-100nm尺度范围或由它们作 为基本单元构成的材料。纳米材料是纳米科技领域中最富有活力、研究内涵十分 丰富的一门学科分支<sup>[16]</sup>。纳米材料可以按维数分为四类:三维尺度均在纳米尺 度的零维纳米材料,如纳米颗粒、原子团簇等;有两维处于纳米尺度的一维纳米 材料,如纳米线、纳米棒、纳米管等;只有一维处于纳米尺度的二维纳米材料, 如纳米薄膜、超晶格等;三维纳米材料是指由纳米颗粒构成的块体材料。纳米材

料具有许多不同于传统块体材料的独特的化学和物理性能,其最重要的特性为表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和介电限域效应。纳米材料形态的分类如表 1-2所示。

| 维数 | 标记   | 实例          |
|----|------|-------------|
| 三维 | 晶体   | 三维空间堆积的纳米快体 |
| 二维 | 纤维结构 | 薄膜、超晶格      |
| 一维 | 层状   | 纳米线、纳米棒、纳米管 |
| 零维 | 簇    | 量子点、原子簇     |

表1-2 纳米材料形态的分类

半导体材料是指介于导体和绝缘体之间的一类材料。根据能带理论,在半导体中存在一系列填满电子的满带和一系列没有电子的空带,能量最高的满带为价带,能量最低的空带为导带,价带与导带间为禁带。通常把导带底和价带顶处于 k空间同一点的半导体称为直接带隙半导体,把导带底和价带顶处于k空间不同点的半导体称为间接带隙半导体<sup>[17]</sup>。它们的主要特征是带隙的存在,其光学、电学等特性都是由于带隙的存在而产生的。

由于半导体介于导体和绝缘体之间,而纳米材料又是联系宏观物质与微观物 质的纽带,二者本身都具有许多独特的地方,因而二者的交叉领域,即半导体纳 米材料的研究不可避免地成为材料科学研究的热点。

1.2.1 半导体纳米材料的特性

半导体纳米材料由于其小的尺寸和大的比表面积,使其在光学、电学、环境 催化等领域具有许多不同于传统材料的独特性能。

1.2.1.1 量子尺寸效应

当颗粒的尺寸小到纳米尺度时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变成 离散能级的现象以及半导体纳米颗粒存在不连续的最高被占分子轨道和最低未 占分子轨道能级,能隙变宽现象都称为量子尺寸效应<sup>[16]</sup>。当半导体纳米材料的 粒径与玻尔半径、超导相干波长以及电子的德布罗意波长相当或更小时,量子尺 寸效应变得非常显著。半导体颗粒的有效带隙增加,其相应的吸收光谱和荧光光

谱向短波长方向移动(蓝移)。Ball等<sup>[18]</sup>对蓝移的解释是:已被电子占据分子轨道 能级与未被电子占据分子轨道能级之间的宽度随颗粒尺寸的减小而增大,同时表 面效应也可以引起蓝移。由于纳米颗粒粒径的减小,其表面张力增大,这造成了 晶格的畸变,晶格常数变小,键长缩短,键长的缩短使键的本征振动频率增大, 致使红外吸收带向短波长移动。如当CdSe纳米晶的粒径从8.3nm减小至1.2nm时, 其吸收边可以从红光区域移至蓝光区域<sup>[19]</sup>。

半导体纳米颗粒的吸收带有时也会出现"红移"的现象,即向长波长方向移动,如在纳米NiO的吸收带中观察到了明显的红移<sup>[16]</sup>。其原因主要有:1) 电子 局限于小体积中运动;2) 内应力随颗粒尺寸减小而增大,使得电子波函数的重 叠加大,导致带隙、能级间距变窄;3) 缺陷能级的存在使电子跃迁时的能级间 隙减小。

半导体纳米颗粒吸收带的位移是由蓝移和红移的各种因素共同作用的结果, 它们究竟显示蓝移还是红移的特征,这要看蓝移和红移的诸多因素中哪个更占优势。

1.2.1.2 发光特性

根据不同的激发方式,可以把发光分成不同的形式。用光激发产生的发光叫 光致发光(Photoluminescence, PL),用电场激发产生的发光叫电致发光 (Electroluminescence, EL),用电子束激发的发光叫阴极射线发光 (Catholuminescence, CL),用X射线激发的发光叫X射线发光(X-ray Excitedluminescence, XEL),此外还有热释发光、摩擦发光、化学发光等。

当一定能量的光照到半导体材料时,将会发生反射、透射、吸收等一系列过 程,如果光辐射的能量足够高,则价带中的电子吸收能量后可跃迁到能量较高的 激发态,激发态的电子释放出能量返回到初始态伴随光的发射过程。量子尺寸效 应和表面效应赋予半导体纳米材料许多独特的光学特性,如粒径小于6nm的纳米 硅在紫外光激发下可以发射出可见光,然而块体的硅则不发光。Brus<sup>[20]</sup>认为,块 体硅不发光是由于它的结构存在平移对称性,由平移对称性产生的选择定则使得 它不能发光,当其尺寸减小至一个临界值(6nm)时,平移对称性消失,因而出现 发光现象。近年来的研究表明,可在室温下观察到ZnO纳米线的紫外激光发射<sup>[21]</sup>, 而这是氧化锌体材料所没有的。

1.2.1.3 电学特性

当半导体的颗粒尺寸达到纳米级时,其介电和压电特性会与常规半导体材料 有很大差别。主要有:介电常数随测量频率的减小而明显上升;在粒径很小时, 介电常数较低,随着粒径增大,介电常数先增加后下降,到某一临界尺寸时达到 极大值;在低频范围内,纳米半导体材料的介电常数呈现尺寸效应。

纳米半导体可以产生强的压电效应。某些纳米半导体材料的界面中含有大量 悬键,使得界面电荷发生变化,产生局部电偶极矩,在外加压力下,偶极矩的取 向分布发生变化,在宏观上产生电荷积累,从而产生较强的压电效应。

在纳米半导体材料中,由于量子限域效应使得大量粒子被束缚在晶界处,这些粒子对材料的电子传输性能有重要作用。如纳米ZnO表现出比体材料更高的导电性和透明性<sup>[22]</sup>。

1.2.1.4 光电转换特性

近年来,由纳米半导体颗粒构成的多孔大比表面光电化学电池 (PhotoelectricCell, PEC)由于其光电转换特性而备受关注。Gratzel等人<sup>[23]</sup>在1991 年报道了由三双吡啶钉敏化的纳米TiO<sub>2</sub>/PEC电池的优异性能,在模拟的日光照射 下,其光电转换效率可达12%,光电流密度大于12mA/cm<sup>2</sup>,这是由于纳米TiO<sub>2</sub> 多孔电极的比表面积很大,其表面所吸附的染料分子数是普通电极表面吸附的染 料分子数的50倍,而且几乎每个染料分子都与TiO<sub>2</sub>直接作用,光生载流子的界面 电子转移速度大大加快,因而产生了优异的光吸收和光电转换特性。

此外, ZnO, CdSe, CdS, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>等纳米半导体材料也具有良好的光 电转换特性。

1.2.2 硫属纳米材料的制备方法

自从1984年德国科学家Gleiter等人首次用惰性气体凝聚法成功地制得铁纳 米微粒以来<sup>[24]</sup>,纳米材料的制备、性能和应用等各方面的研究取得了重大进展, 其中纳米材料制备方法的研究目前仍是十分重要的研究领域。

纳米材料的研究现己从最初的单相金属发展到了合金、化合物、金属-无机 载体、金属-有机载体和化合物-无机载体等复合材料以及纳米管、纳米纤维(线、 棒或带)等一维材料。制备方法日新月异,如纳米微粉的制备方法有:1)机械

粉碎法即采用新型的高效超级粉碎设备,如高能球磨机、超音速气流粉碎机等将 **胎性固体逐级研磨、分级、再研磨、再分级,直至获得纳米粉体,适用于无机矿** 物和脆性金属或合金的纳米粉体生产:2)液相沉淀法即将可溶性盐类溶于水或 密剂中,采用添加沉淀剂、水解剂,或用蒸发、浓缩等方法使之沉淀,关键是控 制成核产生的晶核的生长速度,并抑制颗粒在成核、生长、沉淀、干燥和锻烧过 程中的团聚,获得纳米颗粒;3) 气相水解法即利用可蒸发或易升华物质受热形 成气体或蒸汽,然后在惰性气体或稀释性气体保护下与水蒸气发生水解反应获得 纳米粉体,产物纯度高,可获得单一或混合氧化物,如气相白炭黑的生产即属于 此法: 4) 溶液蒸发法即将物质溶于水或溶剂,采用喷雾干燥、喷雾热分解或冷 冻干燥,获得相应金属氧化物纳米粉体,此法纯度高、粒度均匀,但能耗大、成 本较高: 5) 溶胶凝胶法即利用金属盐或金属醇盐水解,聚合成均匀凝胶,经干 燥和热处理得到相应氧化物纳米粉体,此法在室温下进行,计量准确,可获得单 一、混合或掺杂的纳米粉体,应用十分广泛,近年来此法结合低温蔓延燃烧法, 克服了溶胶凝胶法在热处理或煅烧过程中的结团现象,实用价值很高;6)固相 反应法即不用水或溶剂,使二种或几种反应性固体在室温或低温下混合、研磨或 再煅烧,得到所需纳米粉体,此法工艺较简单、无污染或污染很少、产率高、能 耗低,但获得纳米粉体易结团,可以通过表面改性方法解决,是很有前途的一类 新方法: 7) 蒸发冷凝法即通过电弧放电、电阻加热、高频感应加热、等离子体 加热、电子束和激光,在高真空或充满Ar、 N2气等保护性气体中使金属或合金 受热熔融、蒸发气化、分散、冷凝成纳米颗粒,粉体通过离心、过滤或收集装置 将纳米颗粒粉体与气体分离,此法适用于金属或合金纳米粉体制备,产品表面无 污染、纯度高: 8) 激光气相沉积法即利用添加了光敏剂的反应性气体对特定波 长激光能量的高选择性吸收,引起光敏热分解和进一步诱导一系列化学反应,在 气相中生成纳米颗粒粉体,沉积下来,该法可获得单一或混合金属氧化物、碳化 物或硅化物纳米粉体,已经实现工业规模制备。

此外,纳米膜的制备方法有:化学气相沉积,等离子体沉积,LB膜+化学反应,层状无机物层间嵌入聚合,分子自组装等。纳米管、纳米纤维(线、棒或带)的制备方法有:电弧法,激光蒸发法,有机物催化裂解法,化学气相催化沉积,等离子体催化沉积,高温物理蒸发法等。

近来,随着对纳米材料研究的深入,在纳米材料的制备技术上又涌现出许多 新工艺和新方法。如声化学合成法<sup>[25]</sup>,水热/溶剂热合成法,超临界流体的迅速 扩张法,辐射合成法,微乳液法及模板合成法等新方法。上述各种方法都各有优 缺点为了便于控制制备条件、产率、粒径与粒径分布等,也常同时使用两种或多 种制备技术。结合本论文的研究内容,我们对硫属化合物的反应途径与制备技术 作了简要的总结与回顾。

1.2.2.1 元素直接反应法

利用元素直接反应制备二元或三元金属硫化物,通常采取高温气相/固相反应的方式<sup>[26, 27]</sup>。得到的产物粒径较大,同时制备过程中产生的硫属单质蒸汽使 产物难以保持其化学计量比,且因高温制备易产生缺陷。

最近,Parkin等<sup>[28, 29]</sup>报道了在液氨重室温元素反应,将金属与S或Se,Te混 合生成金属硫化物。得到的结晶良好的PbS、PbSe、Ag<sub>2</sub>S及Ag<sub>2</sub>Se,但ZnE、CdE (E=S,Se)为非晶,并且得不到PbTe等金属碲化物。

1.2.2.2 气液相沉淀反应法

直接将H<sub>2</sub>E气体通入到金属离子溶液中进行沉淀反应,如:

 $M^{2+} + H_2E \rightarrow ME + 2H^+$  (M = Cd, Zn; E = S, Se, Te) 但该反应得需要采用毒性较大的H<sub>2</sub>E气体<sup>[30,31]</sup>。

#### 1.2.2.3 液相离子交换反应法

直接将金属盐和Na<sub>2</sub>E在水溶液中混合沉淀<sup>[32]</sup>, 如:

 $MCl_2 + Na_2E \rightarrow ME + 2NaCl$  (M = Cd, Zn; E=S, Se, Te)

然而由于一些金属离子形成的化合物(如BiCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>3</sub>、过渡金属氯化物或 羧酸盐)在水溶液中易水解形成稳定的氢氧化物或者氯氧化物,在合成其相应的 硫化物时需要控制溶液的酸碱度阻止易水解的前驱物发生水解或者使反应在无 水的环境中进行。

1.2.2.4 固相交换反应法

Parkin等<sup>[33]</sup>利用金属盐在高温下进行热交换反应,制备了许多主族和过渡金属硫化物:

 $MC1_2 + Li_2E \rightarrow ME+2LiC1$  (M = Zn, Cd, Hg, Pb; E = O, S, Se, Te)

1.2.2.5 微乳液法

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油类(通常为 碳氢化合物)组成的透明、各向同性的热力学稳定体系。油包水(W/O)微乳液中 反相胶束中的"水池"(Water Pool)或称液滴(Droplet)为纳米级空间,以此空间为 反应场所可以合成1-100nm的纳米微粒,因此有人称其为反相胶束微反应器 (Reverse Micelle Microreactor)<sup>[34]</sup>。由于微乳液属于热力学稳定体系,在一定条件 下胶束具有保持特定稳定小尺寸的特性,即使破裂也能重新组合,这类似于生物 细胞的一些功能,如自组织性,自复制性,因此又将其称为智能微反应器。这些 "微反应器"拥有很大的界面,是非常好的化学反应介质。

影响微乳液法制备超细颗粒的因素主要有:微乳液的组成,反应物浓度,表面活性剂等。微乳液法与其它化学方法相比,其制备的粒子不易团聚,大小可控,分散性好。运用微乳液法制备的纳米半导体微粒主要有硫化物CdS、PbS、CuS 等<sup>[35,36]</sup>。

1.2.2.6 液相脱卤化硅烷法

这是一种较常用的有机金属/有机非金属前驱物纳米材料制备方法。由于反应所形成的有机副产物(卤化硅烷)具有很强的共价键,可促使反应的进行,用此法己制备了多种III-V族化合物和硫属化合物。

早在七十年代,Albel等人就利用有机硫源(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (HMDST)作前驱物,经 过脱卤化硅烷法制备了一些主族硫化物<sup>[37,38]</sup>。用有机硫源作前驱物时,均是Si-S 键断裂,而形成Si-Cl键,促使反应的进行。

 $CdCl_2 + E[Si(CH_3)_3]_2 \rightarrow CdE + 2Si(CH_3)_3C1$  (E=S, Se, Te)

 $Me_3SiSSiMe_3 + MC1_2 \rightarrow 2Me_3SiCl + MS$  (M=Hg, Cd)

 $3Me_3SiSSiMe + 2BC1_3 \rightarrow 6Me_3SiC1 + B_2S_4$ 

而用有机硫源(HMDST)制备过渡金属硫化物的工作则是近几年才开始的。 M.J.Matin和Schleich等人用HMDST在有机溶剂(如氯仿)中与无水过渡金属卤 化物快速反应,经过脱卤化硅烷而获得一系列的过渡金属硫化物,所得产物主要 为非晶<sup>[39,40]</sup>。

y/2(Me<sub>3</sub>Si)2S + MX<sub>y</sub>→ YMe<sub>2</sub>SiX + MS<sub>y/2</sub> (M=过渡金属; X=Br, C, I) 羰基金属化合物也是一种极好的前驱物, Tributsch等人在有机溶剂中(如苯、

甲苯等),在80-165℃回流的条件下,用H<sub>2</sub>S作硫源制备了MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>、 RuS<sub>2</sub>等超微粉或薄膜,所得产物主要为非晶<sup>[41]</sup>。

1.2.2.7 单源有机化合物热分解法

此类合成路线,均需要先形成含有M-E键的前驱物,然后在特定的气氛中热 分解。在此过程中,存在反应过程比较复杂、前驱物不易合成、热解温度较高、 难以控制等缺点。但用此法获得的产物,其纯度一般较高。

最近,Rauckfuss等人报道了可在胺类等给电子溶剂中,用回流的方法制备 硫化物,其实质是溶剂参与配合,形成M(S<sub>6</sub>)(Solv)<sub>2</sub>类型化合物,然后在325-500℃ 条件下,逐渐脱硫及溶剂而得到相应的硫化物<sup>[42]</sup>。对Ⅱ-Ⅵ族化合物也可以通过 热分解M(SR)<sub>2</sub>而获得<sup>[43-46]</sup>。

 $M(SR)_2 \rightarrow MS + SR_2$  (M=Cd, Zn; R=烷烃)

Osakada等和Rees等报道通过热解双烃硫基金属化合物M(SR)<sub>2</sub>,从而获得金属硫化物MS的反应<sup>[47,48]</sup>:

 $M(SR)_2 \rightarrow MS + SR_2$  (M=Cd, Zn, Pb; R=烷烃)

Abboudi等在680℃进行热解非晶配合物ML<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>0)<sub>n</sub> (L=dichiooxamide)制得过 渡金属硫化物<sup>[49]</sup>:

ML<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)n <u>\_\_\_\_\_\_</u> MS<sub>n</sub>+ 其它 (M=Zn, Cd, Ni, Co, Mn)

Wold和K.Dwight等人用硫代碳酸钠盐[M(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>]在H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S气氛中400-600℃ 热解可制得ZnS、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>和Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub><sup>[50]</sup>。Wold等人用氯化氨合金属化合物在600-800℃ 条件下热解,得到结晶度良好的过渡金属硫化物<sup>[51,52]</sup>。

 $M(NH_3)_6C_1 \xrightarrow{H_2S} MS_2 + 2NH_4C_1 + 4NH_3$  (M=Co, Ru, Os, Pt, Pd)

Jain等以Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>和ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>反应获得的(SeCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>为原料成功 地 制 得 了 四 种 金 属 络 合 物 : [PdCl(SeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)]<sub>3</sub>, [PdCl(SeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)(PR<sub>3</sub>)], [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(SeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Pd(SeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。在研究其热稳定性时,发现它们能够在较低的温 度下生成Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub>纳米团簇<sup>[53]</sup>。

选择有机金属/非金属化合物作为前驱物,反应可以在有机溶剂或气相中进行,尽管该途径在纳米材料研究领域发挥了重要作用,但由于有机金属/非金属 化合物本身具有毒性,以及其合成途径的复杂性,限制了其实际应用范围。

1.2.2.8 γ-射线辐射法

γ-射线辐射合成法是利用高能γ-射线(其能量从10<sup>3</sup>eV到10<sup>6</sup>eV)进行化学合成的一种方法。长期以来,γ-射线辐射技术主要用于高分子材料的聚合、改性和 食品保鲜及杀菌等方面,很少用于制备无机材料。1982年,法国科学家J.Belloni 及其合作者在电离辐射还原Ircl6<sup>2</sup>离子的水溶液时发现有胶体铱生成,1985年J. Belloni等又用磁铁从辐照过的胶体溶液中分离得到钴和镍的纳米微粒<sup>[54,55]</sup>,这是 辐射合成用于纳米微粉制备的开始,但这个有意义的工作并未继续下去。直到 1992年辐射合成法才作为制备纳米材料的一种新方法迅速发展起来,并先后成功 地在水溶液中制备了金属Ag、Au、Cu、Pt、Pd、Pb、Ir、Cd、Ti等团簇,同时 探索了金属团簇的形成与可能的反应过程<sup>[56-61]</sup>。

研究表明,  $\gamma$ -射线辐射合成法制备纳米金属的基本原理为:  $\gamma$ -射线电离辐射 使水发生电离和激发,生成还原性粒子H·自由基和水合电子( $e_{aq}$ )以及氧化性粒 子·OH自由基等:  $H_2O \sim \rightarrow H$ ·, ·OH,  $e_{aq}$ <sup>-</sup>,  $H_3O^+$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ 。

其中, e<sub>aq</sub>的标准氧化还原电位为-2.77v,具有很强的还原能力,理论上可以 还原除碱金属、碱土金属以外的所有金属离子。因此当加入甲醇、异丙醇等自由 基清除剂后,发生夺H反应而清除氧化性自由基(·OH)。生成的有机自由基也具有 还原性。这些还原性粒子可以逐步把金属离子还原为金属原子或低价金属离子。 以水合电子为例:

 $M^{n+} + e_{aq} \rightarrow M^{(n-1)+}$  $M^{(n-1)+} + e_{aq} \rightarrow M^{(n-2)+}$  $M^{+} + e_{aq} \rightarrow M$ 

此外,它也能还原一些非金属元素如硫、硒,使它从较高价态还原成较低价 态或最低价态。因此当体系中有金属离子存在时,将会与辐射产生的硫族离子反 应而生成金属硫属化物。

D. Hayes最早报道了用γ-射线辐射合成法制备出CdS,但由于溶液浓度非常 小(10<sup>-4</sup>M),只形成了CdS的胶体溶液,未获得CdS粉末<sup>[62]</sup>。中国科技大学张志成 研究小组用硫代硫酸钠作为硫源,在较高的浓度下用辐射合成法分别制备了粒径 约有2.3nm和3.6nm,且分布十分均匀的半导体CdS、ZnS纳米粒子<sup>[63]</sup>,并系统地 研究了辐射的剂量、氧化性自由基的清除剂、表面活性剂和反应物的浓度等因素

对最终产物的影响。乔正平博士在水体系中制备了半导体CdS、ZnS纳米粒子, 并讨论了不同的硫源对产物物相、形貌的影响。同时在非水体系中用CS<sub>2</sub>作硫源 成功地制得了PbS、CuS纳米晶。此外,她还用硒代硫酸钠或硒粉作硒源成功地 制得了 CdSe、Cu<sub>2-x</sub>Se、PbSe等纳米硒化物<sup>[64-66]</sup>。

和其它制备半导体纳米粒子的方法相比,辐射法具有很多优点:采用γ-射线 辐照,可在常温常压或低温下操作;制备周期短且工艺简单;产物粒径小、分布 窄且易受控制;产率高、后处理方便。因此,辐射法是一种非常有前途的可在常 温常压下制备大量纳米材料的方法。

综上所述,虽然有关金属硫属化合物的制备还有许多种方法,如Gedanken 研究组使用超声为辅助手段在水或有机溶剂中成功地制得了多种金属硫化物、硒 化物(如:在多元醇中制备CdSe纳米晶,在水溶液中制备CdSe、PbSe、Cu<sub>2-x</sub>Se 纳米晶)。但寻求新颖、简单而普适的低温合成路线,仍是我们面临的新课题<sup>[67,68]</sup>。 1.2.2.9 电化学合成法

利用电解的方法制备硫化物纳米离子目前仅局限于CdS的合成<sup>[69]</sup>,但如果采 用其它合适的硫源(或Se, Te源),也可能合成出其它的金属硫属化合物。

Cd<sup>2+</sup> + S(DMSO) → CdS (或其他硫源如硫脲)

### 1.3 太阳能电池吸收层材料

作为太阳能电池吸收层的半导体材料必须符合以下两个要求: 1) 材料必须 有适合太阳能电池的光学和电学特性; 2) 它的组成元素应该具有资源丰富、廉 价无毒的特点<sup>[70]</sup>。

硫属化物是一类重要的光电材料,由于其独特的光电特性而被广泛地应用于 太阳能电池及电致发光显示器的制造。其中,利用CdS、CdSe等可以制备出高效 化合物半导体太阳能电池。SnS作为一种无毒、环保的硫属化物材料,近年来人 们给予了极大的重视<sup>[71]</sup>。

1.3.1 SnS 薄膜的结构与性质

SnS(Tin sulphide)IV-VI族化合物半导体,是一种棕色的物质,一般为斜方晶体。晶格常数a=0.4330nm,b=0.398nm,c=1.119nm,密度为5.20g/cm<sup>3</sup>,一般为P

型材料<sup>[72]</sup>。熔点是881K,沸点为1276K(在N<sub>2</sub>氛围中)。SnS不溶解于碱金属、氢 氧化物和硫化物。这表明SnS至多具有很弱的酸性性质。也不溶于H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S、 稀酸。但是SnS易溶于中等浓度的盐酸<sup>[73]</sup>。发生的反应如下: SnS + 2H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Sn<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>S。SnS的晶体结构如图1-1所示:



#### 图1-1 硫化亚锡的晶体结构图

在图中原子半径较大的原子是S原子,较小的是Sn原子。在每层里Sn原子和 S原子是由共价键结合的,而层与层之间的原子是由比较微弱的范德华力结合的。

SnS在通常情况下呈P型,当Sn富余的时候,它的导电类型将会由P型转为N型。此外,还可以通过掺杂不同物质来改变其导电类型和导电能力<sup>[74,75]</sup>。据报道,由于其制备技术和上艺条件不同,SnS会有直接带隙为1.2~1.5eV或间接带隙为1.0eV~1.3eV<sup>[76,77]</sup>两种可能性。由于其禁带宽度合适,在可见光范围内的吸收系数很大,而且原料价廉易得,属于环保型材料,因此很适合于做太阳能电池的吸收层材料。当然,由于其独特的优异特性,使其在许多领域有着广泛的应用前景,如:光电子材料,光电子器件<sup>[78]</sup>,全息记录系统<sup>[79]</sup>等。

### 1.3.2 SnS 薄膜的制备方法

薄膜的制备方法有很多,总的分为物理方法和化学方法。近年来人们对SnS 薄膜的制备给予了极大的重视,因此也提出了许多制备技术。其主要的制备技术 有:真空蒸发法,两步工艺法,喷雾高温分解法,化学浴法,电化学沉积法,化 学气相沉积法,连续离子层吸附反应(SILAR)法等等。

1.3.2.1 真空蒸发法

真空蒸发镀膜就是在真空条件下,用蒸发源加热膜材,使其蒸发到衬底表面 而凝结成膜,其蒸发源有电阻加热蒸发源,电子束加热式蒸发源和感应加热式蒸 发源等<sup>[80,81]</sup>。图1-2所示的就是一个真空蒸发结构示意图。真空蒸发法是制备薄 膜中广泛使用到的一种方法,它不仅用于制备金属材料,还可以用于制备化合物 材料<sup>[82,83]</sup>。



图1-2 真空蒸发结构示意图

B.Johnson等人<sup>[84]</sup>用99.9%的SnS作为蒸发源物质,使其蒸发沉积在铜基片上,然后对其进行性能测试。结果表明:制备的样品的晶体颗粒为纳米级颗粒,约为几十纳米左右;光电导率比随着退火温度的升高而增大且光电导率比G<sub>ob</sub>/G<sub>dark</sub>=6~9;薄膜的能带间隙为1.049~1.095eV。

A.Abou Shama等人<sup>[85,86]</sup>报道了热处理对真空蒸发镀的SnS薄膜的电介质常数和光学性能的影响。结果表明:经过热处理,晶体薄膜的晶格常数从8.84增大到9.68,离散能也从6.78eV增大到20.28eV;且其间接禁带和直接允许跃迁的能带间隙分别从1.4 eV和2.18eV变化到1.38 eV和2.33eV。

A.Tanusevski等人<sup>[87]</sup>报道了用电子束蒸发法制备的SnS薄膜的光学和光电导性能的研究。结果表明:所制备的薄膜的间接带隙和直接带隙分别为1.23eV和

1.38eV, 其激活能为0.25~0.36eV; 用原子力显微镜观察了薄膜的表面粗糙度, 粗糙度随着样品厚度的增大而增大。

### 1.3.2.2 两步工艺法

两步工艺法是一种新的制备SnS薄膜的方法,K.T. Ramakrishna Reddy等人首 先在室温条件下用直流磁控溅射仪在玻璃衬底上溅射一层约200nm厚的金属锡, 金属锡靶材的纯度为99.99%,直径100mm,厚度3mm。然后把镀有锡的玻璃衬 底置于长方形的石墨箱中,同时在石墨箱中放入过量的硫对衬底上的锡层进行硫 化处理,将石墨箱放入圆柱型的石英炉中进行不同温度下(100℃-400℃)退火处理 20min,XRD分析显示不同温度下所形成的相(如表1-3),在300℃-350℃之间 会有接近化学计量的多晶斜方SnS相生成,且有较强(111)晶面取向。晶粒大小约 100nm,电阻率为150Ωcm,光学禁带宽度为1.35eV<sup>[88]</sup>。表1-3是在不同的硫化温 度下,所制备得到的相。其中硫化温度为325℃时,主要的产物是SnS。

| 编号   | 硫化温度<br>(℃) | 硫化过程中形成的相   |
|------|-------------|---|
| NO.1 | 170         | Sn, S   |
| NO.2 | 200         | Sn,S,SnS <sub>2</sub>                                   |
| NO.3 | 275         | SnS <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS |
| NO.4 | 325         | SnS   |
| NO.5 | 400         | SnS, SnS <sub>2</sub>                                   |

表1-3 不同退火温度下的形成相

#### 1.3.2.3 喷雾高温分解法

用静电喷雾高温分解工艺制备半导体材料,首先要按要求配制好化学溶液, 然后用空气或氧气作携带气体通过不锈钢喷嘴实现雾化,雾化后溶液微粒在高压 电场作用下喷向温度一定的衬底上成膜。它比一般气相沉积或MOCVD工艺的沉 积效率高,能很好地控制化学配比,易实现大面积和连续沉积。图1-3为喷雾高 温分解的装置图<sup>[89]</sup>。



#### 图1-3 EPS工艺装置

S.Lopez等人<sup>[90]</sup>首次使用喷雾高温分解法在耐热玻璃上沉积SnS薄膜。把 0.1mo1SnC1<sub>2</sub>和0.1mo1 n-CH<sub>3</sub>NHCSNHCH<sub>3</sub>溶解在异丙基乙醇和去离子水的比为3: 1的溶液中,作为喷雾源。主要研究衬底温度对薄膜性能的影响。结果发现:在 低温下,所制备的样品中容易出现其他的相,如SnS<sub>2</sub>、Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>;在高温下,薄膜 的结晶性变强,但薄膜中却容易混入氧,从而使得成分中含有SnO<sub>2</sub>。当T=390℃ 时,薄膜的衍射峰接近于标准SnS,但是表面形貌很粗糙,且有孔洞;导电类型 为P型;能带间隙为1.27eV。

而喷雾高温分解法中研究较多的是印度的研究者,N.Koteswaea Reddy等人 <sup>[91,92]</sup>在不同温度的玻璃衬底上沉积SnS薄膜,也得出一样的结果,但其得到的样 品的能带间隙为1.32eV。最近他们又对材料的电学性能<sup>[93]</sup>、物理性能<sup>[94]</sup>和光学 性能<sup>[95]</sup>进行了进一步的研究,并对前面的研究成果进行了一定的补充。结果表 明:样品的导电类型随着衬底的温度变化而变化,当T<300℃和T>375℃时, 为n型;当300℃<T<375℃时,为P型。所制备的样品的电阻率为300~0.1Ω,霍 尔迁移率为40~140cm<sup>2</sup>/V.s,载流子浓度为10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup>cm<sup>-1</sup>。而对样品进行热处理 可以降低样品的电阻率,从而提高载流子浓度。

1.3.2.4 化学浴法

化学浴法(CBD)就是以包含所要制备的物质的阴阳离子的溶液为先驱反应 溶液,将衬底浸泡于溶液中,通过溶液发生的化学反应在衬底上沉积薄膜的方法。 从制备方法来讲,化学浴法沉积薄膜要求的温度很低,在室温下也可以生长薄膜, 化学浴法沉积薄膜所需要的设备很少,而且不是很昂贵,用这种方法可以实现大 规模生产薄膜,用化学浴沉积的方法制备薄膜,所得到的副产物也能用于其他方 法生长薄膜,这样能大大的降低成本。此外,用化学浴沉积的方法容易控制薄膜 的组分、生长速率等,而且,由于该种方法所涉及到的是反应混合物的稀溶液, 这就大大的减小了中毒的可能和减轻气相反应物对人的危害(众所周知,像Cd、 Pd、Hg、Se等元素呼吸进入人体的危害是很大的)。而且,化学浴法沉积所得 物质的颗粒由于其高纯度,还可以作为其他生长方法的原料。例如,化学浴法沉 积所得的CdS颗粒的纯度是很高的,可以作为化学气相沉积的原料,这就使得这 些原料能够得到循环利用,从而大大的降低了成本,还减少了对环境的污染。总 之,采用化学浴法沉积太阳能电池薄膜,具有容易控制、成本低、毒性小、对环 境的污染小、利于大规模生产等特点。

在1987年印度的P.PRAMANIK等人<sup>[96]</sup>最早以冰醋酸、三乙醇胺、硫代乙酸 胺、氯化亚锡、氨水为反应物,采用化学浴法在300K的温度下制备了非晶的SnS 薄膜。1991年墨西哥的M.T.S.Nair和和P.K.Nair<sup>[97]</sup>以氯化亚锡、三乙醇胺、硫代 乙酰胺、氨水为反应物,采用化学浴法制备了厚度为0.3μm-1.2μm,电导率是 10<sup>-5</sup>-10<sup>4</sup>α<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>的P型多晶SnS薄膜。

1.3.2.5 电沉积法

电流通过电解液发生电解,在导电基底上沉积物质称为电沉积。电沉积法制备SnS指的是用含硫和锡的混合液按一定的比例配好,放在水槽中,通过给阴阳极施加一定的电压或电流使得在基片上沉积所需要的薄膜的一种技术。目前报道的用电沉积法制备SnS薄膜一般都是用Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为硫源,而用SnSO<sub>4</sub>或者SnCl<sub>2</sub> 作为Sn的来源。

Zulkarnain Zainal等人<sup>[98]</sup>首次用电沉积法在钛和ITO玻璃基片上沉积SnS薄膜,对样品进行SEM、XRD、光学分析以及PEC测试。结果发现:样品的表面形 貌不是很好;薄膜优先向(101)和(111)相结晶;其间接禁带宽度为0.9~1.1eV;导

电类型为p型。Amiza Ghazali等人<sup>[99]</sup>又在此工作的基础上,研究了EDTA对电沉积SnS薄膜的影响。结果表明:所制备的薄膜的表面形貌有一定的改善,颗粒比较细;最佳工艺下制备的样品的成分比Sn/S为1.07/1;薄膜样品的间接禁带宽度为1.0~1.2eV。

杜金会等人<sup>[100]</sup>用电沉积法在SnO<sub>2</sub>导电玻璃上沉积SnS薄膜。主要研究了电 解液中主离子的浓度比(k), pH值以及电流密度对薄膜的能带带隙的影响。所制 备的薄膜的直接能带间隙为1.36~1.73eV。

1.3.2.6 化学气相沉积法

化学气相沉积(chemical vapor deposition)利用气态(蒸汽)物质在一热固态 表面(衬底或基体)上进行化学反应,形成一层固态沉积物的过程。由于它是通 过一个个分子的成核和生长,因此特别适合在基体上形成高度致密和厚度均匀的 薄膜,而且沉积温度远低于薄膜组分物的熔点,此法不仅用于制备单质、合金, 而且也可以制备氧化物、硫化物等化合物薄膜。

Louise S. Price等人<sup>[101]</sup>采用APVCD(Atmospheric Pressure CVD)的方法,以 SnCl₄和H<sub>2</sub>S(99.99%)为反应物,以N<sub>2</sub>(99.99%)为保护气,在545℃的条件下制备得 到了SnS薄膜。

1.3.2.7 连续离子反应法

连续离子反应法(SILAR)法通过离子在衬底上的吸附而形成吸附离子单层, 通过吸附离子与反离子间的沉淀反应或其水解过程而使吸附离子转化为固态膜 层,因此可实现纳米尺度的薄膜生长,同时其阴、阳离子前驱体溶液相分离的特 点也对薄膜生长过程的控制和掺杂更容易,可精确控制膜厚,而且薄膜致密性好。

M.Ristov等人<sup>[102]</sup>采用S1LAR法以SnCl<sub>2</sub>溶液作为阳离子前驱体溶液,Na<sub>2</sub>S溶液作为阴离子前驱体溶液沉积了SnS薄膜。

在所有制备SnS薄膜的方法中,化学浴法和连续离子反应法具有设备简单、 成本低廉、工艺参数容易调控等优点,更适合大规模生产。化学浴法设备简单、 成本低廉、便于大规模推广,但薄膜厚度不易控制。SILAR法于1985年由法国科 学家Y.K.Nicolau首创并应用于薄膜制备<sup>[103]</sup>。它是在化学浴沉积和原子层外延生 长的基础上发展起来的一种化学法成膜技术<sup>[104]</sup>。SILAR法集中了上述两种方法 的优点而发展,具有典型的液相成膜的优点且操作简单、成本低廉,在薄膜制备、

薄膜表面的修饰以及复合薄膜的制备方面有着极好的发展前景。在常温常压下, 可沉积连续致密、厚度可控的薄膜<sup>[105,106]</sup>。

1.3.3 目前 SnS 薄膜研究中存在的问题

目前,国内外的研究人员已经对SnS薄膜进行了初步的研究。研究所得到的 结果有:在工艺上发展了多种制备SnS薄膜的技术;在理论上初步探讨了薄膜制 备中各参数对薄膜的化学计量比、晶体结构、薄膜表面形貌及光电性能等方面的 影响。然而,作为一种新型的半导体材料,目前对其研究还不够充分,还停留在 实验的摸索阶段,所存在的问题有:

(1) 在工艺上还不够成熟,生成的SnS薄膜偏离化学计量比,易存在其它类型的 Sn<sub>x</sub>S<sub>v</sub>化合物,易产生剥落、微裂等问题。

(2) 在理论上还未解决薄膜中的缺陷及成分偏离对SnS薄膜的能带和光电性能的 影响。

### 1.4 本论文研究的主要内容

本论文研究的内容主要有以下几个方面:

1、采用直接沉淀法和均匀沉淀法制备SnS纳米粉体,对所得样品用XRD、 EDS、SEM等分析手段进行表征,探讨热处理对粉体结构性能的影响,并对所用 的两种制备方法进行比较,分析两种方法的优劣,以便获得更好的实验结果。

2、采用化学浴法和 SILAR 法在载玻片上沉积 SnS 薄膜,通过对样品进行结构、表面形貌和成分分析,从而确定制备出 SnS 薄膜样品的最佳基本工艺参数。

3、利用紫外-可见分光光度计对不同沉积时间,不同沉积温度下化学浴法制备的SnS薄膜样品进行吸光度测试,分析工艺参数对薄膜光学性能的影响,并根据所测试的数据计算出薄膜的直接能带间隙。

# 第二章 实验路线与测试手段

2.1 实验路线

2.1.1 纳米粉体制备实验路线

目前制备纳米 SnS 材料的方法有水热法<sup>[107]</sup>、沉淀法<sup>[108]</sup>和微波辅助合成法<sup>[109]</sup> 等。沉淀法可制得颗粒细、分布窄、纯度高的纳米粒子,且产品综合成本低、工 艺简单、易实现工业化生产,据笔者所知,采用均匀沉淀法来制备 SnS 粉体的 文献国内鲜有报道。考虑到实验设备及实验条件,本文采用直接沉淀法和均匀沉 淀法制备 SnS 纳米粉体,所制备的粉体可用于制备其他薄膜方法的原料,并比 较两种方法的优劣,以便获得更好的实验结果。各种工艺参数的精确控制非常重 要,因为工艺参数对粉体的粒度、分散性及结晶程度有很大的影响。

2.1.1.1 直接沉淀法实验路线

直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体过程中的反应物的浓度、反应温度、反应时 间等因素都直接影响最终产物 SnS 的微粒粒度、结晶性能和微粒团聚等各方面 的性能。本文通过调节不同的工艺参数,经过大量的实验,摸索用此方法制备 SnS 纳米粉体的优化工艺条件。直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体的技术路线如图 2-1 所示:

2.1.1.2 均匀沉淀法实验路线

均匀沉淀法具有工艺简单、操作简便、对设备要求不高、产品粒度和组成均 匀等优点,现己广泛应用于材料制备,显示出极大的优越性。本文以 SnCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O 和 TAA 为原料,采用均匀沉淀法在酸性水溶液中来制备 SnS 纳米粉体,比较两种 方法制备 SnS 纳米粉体的优劣,以便获得更好的实验结果。均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体的技术路线如图 2-2 所示:



图2-1 直接沉淀法制备SnS纳米粉体工艺流程图



图2-2 均匀沉淀法制备SnS纳米粉体工艺流程图

#### 2.1.2 薄膜制备实验路线

制备 SnS 薄膜的方法有很多,不同制备方法各有特点。为了探索 SnS 薄膜的制备工艺,对比不同方法对 SnS 薄膜品质的影响,本文采用化学浴法和 SILAR 法在载玻片上沉积 SnS 薄膜,研究不同方法制备 SnS 薄膜的特点,摸索出制备 高品质 SnS 薄膜的方法。

#### 2.1.2.1 化学浴法实验路线

从理论上分析了以 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS、C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O 为反应物, 采用化学浴法制备 SnS 薄膜的反应机理,通过大量的实验摸索出化学浴法 A、化 学浴法 B 制备 SnS 薄膜的优化工艺条件。化学浴法制备 SnS 薄膜的技术路线如图 2-3 所示:



图2-3 化学浴法制备SnS薄膜的流程图

#### 2.1.2.2 连续离子反应法实验路线

从理论上分析了以 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液、Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液为先驱溶液,采用连 续离子反应法制备 SnS 薄膜的原理,通过大量的实验摸索出连续离子反应法制 备 SnS 薄膜的优化工艺条件。通过分析不同方法制备 SnS 薄膜的特点,寻找制 备高品质 SnS 薄膜的方法。连续离子反应法制备 SnS 薄膜的技术路线如图 2-4 所 示:



图 2-4 连续离子反应法制备 SnS 薄膜流程图

.

.

2.2 实验设备与试剂

.

2.2.1 实验设备

制备 SnS 纳米粉体及薄膜的实验设备主要有:

| DK-S24 电热恒温水浴锅     | 上海精宏实验设备有限公司;                   |
|--------------------|---------------------------------|
| DHG-9070 电热恒温鼓风干燥箱 | 上海精宏实验设备有限公司;                   |
| AR1140 电子天平        | Ohaus Corp Pine Brook, NJ, USA; |
| 85-1 型磁力搅拌器        | 上海志威电器有限公司;                     |
| SX2-4-10 箱式电阻炉     | 沪南电炉烘箱厂;                        |
| 800 低速台式离心机        | 上海医疗器械有限公司。                     |
| KQ218 超声波清洗器       | 昆山市超声仪器有限公司。                    |

### 2.2.1.1 直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体装置

直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体的主要装置是磁力搅拌器。直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体反应装置如图 2-5 所示:



图 2-5 直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体装置图

2.2.1.2 均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体装置

均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体的主要装置是电热恒温水浴锅。均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体反应装置如图 2-6 所示:



图 2-6 均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体装置图

### 2.2.1.3 化学浴法制备 SnS 薄膜装置

化学浴法制备 SnS 薄膜反应装置如图 2-7 所示:



图 2-7 化学浴法制备 SnS 薄膜装置图

2.2.2 实验试剂

制备 SnS 纳米粉体及薄膜的实验试剂主要有:

氯化亚锡(分析纯), SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O
硫化纳(分析纯), Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O
硫代乙酰胺(分析纯), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS
三乙醇胺(分析纯), C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>
25%-28%氨水(分析纯), NH<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O
冰乙酸(分析纯), CH<sub>3</sub>COOH
丙酮(分析纯), CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>
盐酸(分析纯), HCl
无水乙醇(分析纯), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH
氢氧化纳(分析纯), NaOH
去离子水(自制)。

如皋市金陵试剂厂; 浙江中星化工试剂有限公司; 上海凌峰化学试剂有限公司; 无锡海硕生物有限公司; 杭州长征化学试剂有限公司; 杭州化学试剂有限公司; 衢州巨化试剂有限公司; 衢州巨化试剂有限公司; 霍州巨化试剂有限公司; 安徽安特生物化学有限公司; 杭州萧山化学试剂厂;

### 2.3 测试手段

本文采用X射线衍射分析手段对样品进行物相及结构分析,用扫描电子显微 镜观察样品的形貌及微粒尺寸,用能量色散谱分析样品的成分,用激光粒度分析 仪分析粉体样品的颗粒大小及粒度分布,用紫外-可见分光光度计测试薄膜的光 学性能。

2.3.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射法是目前测定晶体结构的重要手段,应用极为广泛。各类晶体结构都可用 X 射线衍射法测定。

当 X 射线作用于晶体时,大部分射线将穿透晶体,极少量射线产生反射, 一部分被晶体吸收。由于 X 射线是一种能量高、波长短、穿透力强的电子波, 它在晶体内会产生周期性变化的电磁场,迫使原子中电子也做周期振动(原子核 质量比电子的大的多,故其振动可忽略不计),因此每个振动着的电子就成为一 个新的电磁波发射源,以球面波方式发射出与入射 X 光波长、频率、周期相同 的电磁波。由于晶体中原子散射的电磁波相互干涉和叠加在某个方向上产生加强 或抵消的现象就称为衍射,其相应的方向成为衍射方向。用一定波长的 X 射线 照射晶体样品,则根据布拉格公式:

#### $2d\sin\theta = \lambda$

通过测量掠射角(入射或衍射 X 射线与晶面间夹角)θ,即可计算出样品晶体结 构的晶面间距 d,这就是 X 射线衍射法结构分析的依据。

本文中使用的测试仪器是美国热电公司的 ThermoARL SCINTAG X'TRA(铜 靶,  $\lambda$ =0.154056nm, 角度扫描范围 20 为 5~75<sup>0</sup>)型 X 射线衍射仪。

#### 2.3.2 能量色散谱分析

能量色散谱(EDS)是用X光量子能量的不同来进行元素分析。X光量子由锂漂 移硅探测器接受后给出电脉冲信号,由于X光量子的能量不同,产生的脉冲高度 不同,经过整形后进入多道脉冲高度分析器。每一种元素的X光量子有特定的能 量,不同能量的X光量子在多道分析器的不同道址出现,积累的X光量子的数目 是用作测量样品中各元素的相对百分比。用能谱仪做微区成分分析的最小区域与

电子束直径和特征X射线激发范围有关,对普通分析电镜通常此区域为1μm,在 HRTEM中,此区域为nm级。

本文中使用的测试仪器是美国热电公司的 Noran VANTAGE-ESI X 射线能谱 仪。

2.3.3 扫描电子显微镜分析

扫描电子显微镜是目前材料结构研究最直接的手段之一。工作时由炽热的灯 丝阴极发射出电子,并在阳极电压的加速下获得一定的能量。其后,加速后的电 子将进入由两组同轴磁场构成的透镜组,并被聚焦成直径只有 5nm 左右的电子 束。安装在透镜下面的磁场扫描线圈对这束电子施加了一个总在不断变化的偏转 力,从而使它按一定的规律扫描在被观察的样品表面的特定区域上。30keV 左右 能量的电子束在入射到样品表面之后,将与样品表面层的原子发生各种相互作 用。在这一过程中,有些入射电子被直接反射回来,而另一部分电子将能量传递 给样品表面层的原子,这些原子在获得能量后将发射出各种能量的电子或特定能 量的光子,将这一系列的信号分别接收处理后,就可以得到样品表面层的各种信 息。

扫描电子显微镜的主要工作模式之一是二次电子模式。二次电子是入射电子 从样品表层激发出来的能量最低的一部分电子,其低能量的特点表明,这部分电 子来自样品表面最外层物质的几层原子。二次电子像的突出特点是具有较高的分 辨率,其最佳分辨率可达 5nm 左右。

除了二次电子之外,样品表面还会将相当一部分的入射电子反射回来,这部 分被样品表面直接反射回来的电子具有与入射电子相近的高能量,成为背反射电 子。接收背反射电子信号,并用其调制荧光屏亮度而形成的表面形貌成为背反射 电子像。背反射电子像可以用来分辨表面成分的宏观差别,其分辨率将低于二次 电子像的分辨率。

本文中使用的测试仪器是日本日立公司的 HitachiS-4700 型场发射扫描电子 显微镜。

2.3.4 激光粒度分析

激光粒度测试是一种操作简便、快速的分析颗粒粒径的方法。就是让一定频 率的激光在障碍物背后传播的波面上互相干涉,形成一个能量密度分布的衍射 环,衍射光的强度分布同粒子的大小、形状等几何因素有密切关系。

本文以六偏磷酸钠作为分散剂,采用珠海欧美克仪器公司的LS-POP(III)型激 光粒度分析仪来测定SnS粉体的颗粒大小和粒度分布。

2.3.5 分光光度计分析

薄膜光学性能(吸光度、透射率和反射率)的测量仪器主要是分光光度计。 其工作原理是:

设波长为λ的单色光射到均匀的吸收物质S上。假设在刚射到S的入射面时, 光强的初始值为 I<sub>0</sub>,光进入 S 一段距离 dl 后由于物质中的吸收粒子的吸收,光 强度减少为 I,则有:

#### $-dI = I - I_0$

这就是由于吸收而导致的光强度的变化,dl前的负号表示吸收损失。



图 2-8 比尔定律原理图

被吸收掉的光能量与光强、光在物质中通过的路程及通光面积上吸收粒子的 多少成比例。即:

$$-dI = \alpha Icdl$$

式中 $\alpha$ 为比例常数

积分上式,得

$$\lg \frac{I}{I_0} = \alpha' c l$$

上式也可写成

$$\lg \frac{I}{I_0} = \alpha cl$$

其中 
$$\alpha = \alpha' \lg e$$

在实用中,常常令 $A = -\lg \frac{I}{I_0}$ ,  $T = \frac{I}{I_0}$ , 则可写成:

 $A = \alpha cI = -\lg T$ 

通常称 A 为吸光度, T 为透射率, a 为吸收系数。这就是比耳定律, 也就是 分光光度计的工作原理<sup>[110]</sup>。

本文中使用的测试仪器是 CARY-50 紫外-可见分光光度计。

### 2.4 本章小结

本章主要介绍了制备 SnS 纳米粉体及薄膜的实验路线、实验设备、试剂和 测试手段等, 拟采用直接沉淀法和均匀沉淀法来制备 SnS 纳米粉体, 采用化学 浴法和连续离子反应法来制备 SnS 薄膜。
# 第三章 SnS 纳米粉体的制备与表征

# 3.1 SnS 纳米粉体的制备

#### 3.1.1 直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体

纳米粉体制备过程中的每个阶段,都可能对产物产生一定影响,如不加以有 效控制,在以后的过程中就会产生难以克服的硬团聚。反应物的浓度、反应温度、 滴加速度与搅拌速度、洗涤、干燥温度与时间等对粉体的最终性能有重要影响。 故制定了实验方案如表 3-1 所示:

| SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O | 反应温度 | 搅拌时间  | 反应溶液 |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------|-------|------|
| (mol/L)                              | (mol/L)                             | (°C) | (min) | pH 值 |
| 0.3                                  | 0.3                                 | 室温   | 30    | 2    |
| 0.3                                  | 0.3                                 | 室温   | 20    | 2.   |
| 0.3                                  | 0.3                                 | 室温   | 10    | 2.   |
| 0.2                                  | 0.2                                 | 室温   | 30    | 2    |
| 0.2                                  | 0.2                                 | 室温   | 20    | 2    |
| 0.2                                  | 0.2                                 | 室温   | 10    | 2    |
| 0.15                                 | 0.15                                | 室温   | 30    | 2    |
| 0.15                                 | 0.15                                | 室温   | 20    | 2    |
| 0.15                                 | . 0.15                              | 室温   | 10    | 2    |
| 0.1                                  | 0.1                                 | 室温   | 30    | 2.   |
| 0.1                                  | 0.1                                 | 室温   | 20    | 2    |
| 0.1                                  | 0.1                                 | 室温   | 10    | 2    |
| 0.05                                 | 0.05                                | 室温   | 30    | 2    |
| 0.05                                 | 0.05                                | 室温   | 20    | 2    |
| 0.05                                 | 0.05                                | 室温   | 10    | 2    |

表 3-1 直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体各种工艺参数的实验方案

最后通过大量的实验得出以下优化制备工艺,具体实验过程如下:

分别配置 0.1mol/L 的 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液,并在 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液 中加入适量盐酸防止其水解,在 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液中加入一定量的乙醇。然后在室 温下将 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液缓慢地滴加入到 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液中,在磁力搅拌中分散 30min 后,沉淀物经离心分离,用去离子水及无水乙醇依次洗涤数次以去除杂质 离子,过滤,80℃下干燥 2 小时,再经研磨后将所得产物收集后表征。

3.1.1.1 制备过程中的影响因素分析

直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体过程中一些影响因素分析如下:

(1) 反应物的浓度对产物的影响

在难溶盐的溶液中,当浓度大于它在该温度下的溶解度时,就会出现沉淀。 或者说,在难溶电解质的溶液中,如果溶解的阴、阳离子各以其离子数为乘幂的 浓度的乘积(即离子积)大于该难溶物的溶度积Ksp时,这种物质就会沉淀下来。 在过饱和溶液中的溶质分子或离子互相碰撞聚结成晶粒,然后溶液中的分子扩散 到晶粒表面使晶粒长大而成为晶体,因此结晶沉淀可分为两个过程,即晶粒的形 成过程和晶粒的长大过程。

溶液浓度对晶粒的生成和长大均有影响,但对晶粒生成速度影响更大,因为 增大溶液浓度更有利于晶粒数目的增多。从制备的样品的结果来看,直接沉淀法 制备的SnS微粒随着反应物质浓度的增大,在清洗样品的过程中,微粒的沉降速 度也越来越快,这说明反应物质浓度越大,微粒的尺寸也越大。

(2) 反应温度对粉体的影响

温度对晶粒的生成和长大都有影响。研究结果<sup>[111]</sup>表明,由于晶粒生成速度 最大时的温度比晶粒长大最快所需要的温度低得多,所以在低温下有利于晶粒的 生成,不利于晶粒的长大,一般得到细小的晶粒。因此整个沉淀过程在室温下进 行,不必对反应物进行加热或水浴恒温,即可得到更小的晶粒。

(3) 滴加速度与搅拌速度对产物的影响

由于Sn<sup>2+</sup>与S<sup>2-</sup>的沉淀反应速度非常快,要使沉淀粒度小且分布均匀,必须使 各反应组分在反应前达到微观混合状态,并保持一定的过饱和度。这依赖于正确 的操作方法、合适的反应器结构及尺寸、搅拌速度和液体的混合速度等。

本实验采用边搅拌边滴加的方式,因此物料的混合状态同时取决于搅拌器转 速和滴加速度。转速过慢,起不到应有的分散作用,转速过快,容易引起液体的 崩溅;滴速过快,物料来不及分散,易造成沉淀粒子的不均匀,滴速过慢则引起 能源的浪费。

3.1.2 均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体

均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体具体方案如表 3-2 所示:

| SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | TAA     | 反应温度 | 反应时间 | 反应溶液 |
|--------------------------------------|---------|------|------|------|
| (mol/L)                              | (mol/L) | (°C) | (h)  | pH 值 |
| 0.3                                  | 0.3     | 80   | 1.5  | 1    |
| 0.3                                  | 0.3     | 70   | 1.5  | . 1  |
| 0.3                                  | 0.3     | . 60 | 1.5  | 1    |
| 0.2                                  | 0.2     | 80   | 1.5  | 1    |
| 0.2                                  | 0.2     | 70   | 1.5  | 1    |
| 0.2                                  | 0.2     | 60   | 1.5  | 1    |
| 0.15                                 | 0.15    | 80   | 1.5  | · 1  |
| 0.15                                 | 0.15    | 70   | 1.5  | 1    |
| 0.15                                 | 0.15    | 60   | 1.5  | 1    |
| 0.1                                  | 0.1     | 80   | 1.5  | . 1  |
| 0.1                                  | 0.1     | 70   | 1.5  | 1    |
| 0.1                                  | 0.1     | 60   | 1.5  | 1    |
| 0.05                                 | 0.05    | 80   | 1.5  | 1    |
| 0.05                                 | 0.05    | 70   | 1.5  | 1    |
| 0.05                                 | 0.05    | 60   | 1.5  | 1    |

表 3-2 均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体各种工艺参数的实验方案

最后通过大量的实验得出以下优化制备工艺,具体实验过程如下:

分别配置 0.1mol/L 的 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 和 TAA 溶液,并在 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 中加入适量的盐酸防止其水解。然后将两种溶液分别加入到 100ml 的圆底烧瓶中,充分混

合均匀后,将圆底烧瓶浸入到恒温水浴中,反应过程中生成的过量 H<sub>2</sub>S 气体由 稀 NaOH 溶液吸收。在 70℃下反应 1.5h 后,生成黑褐色沉淀物,沉淀物经离心 分离,用去离子水及无水乙醇依次洗涤数次以去除杂质离子,过滤,80℃下干燥 2 小时,再经研磨后将所得产物收集后表征。

3.1.2.1 纳米粒子形成过程及影响因素分析

本实验中采用硫代乙酰胺(TAA)为硫源,以 Sn<sup>2+</sup>为原料,通过均匀沉淀法制 得了 SnS 纳米粉体,其反应方程式可以概括为:

| $CH_{3}CSNH_{2}+H_{2}O \rightarrow CH_{3}COONH_{4}+H_{2}S$ | (3-1) |
|--|-------|
| $H_2S+Sn^{2+} \rightarrow SnS+2H^+$                        | (3-2) |

TAA 在一定温度下发生水解缓慢释放出 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S 与相应金属离子 Sn<sup>2+</sup>发生 沉淀反应形成相应的硫化物。此处,用易于水解的有机硫化物代替碱金属硫化物 做为硫源,有利于产物形貌的控制。因为,TAA 溶于水后,它并不是立即与金 属离子发生沉淀反应,而是在分子级上与之充分混合。只有在适当条件下(如较 高温度)TAA 才开始缓慢水解,匀速地释放出 H<sub>2</sub>S,从而可以控制金属硫化物的 成核和生长速率,并最终导致特定形貌的形成。而碱金属硫化物如 Na<sub>2</sub>S 等则与 重金属离子反应剧烈,瞬间产生沉淀,为典型的非均相反应,难以控制硫化物的 成核和生长速率,从而不仅导致了产物组分的团聚,也使得其粒径分布不均匀 <sup>[112]</sup>。

反应体系的酸性条件对保证产物的纯度至关重要。从实验部分可知,制备 SnS的反应体系均呈酸性(pH=1)。这是因为在中性或碱性条件下 Sn<sup>2+</sup>很容易水 解,生成锡的碱式盐、氢氧化物和氧化物等杂质,而强酸性环境可以有效地抑制 Sn<sup>2+</sup>的水解,从而保证产物的纯度。其次,强酸性环境也可以通过反应式(3-1)控 制 TAA 的水解速率,进而控制沉淀反应的成核速率。

在用均匀沉淀法制备 SnS 的过程中,采用尾气吸收装置以稀 NaOH 碱性溶 液吸收反应的尾气(主要是 H<sub>2</sub>S),也是很有必要的。它既可以避免有毒 H<sub>2</sub>S 气 体损害人体健康和污染环境,也可以防止空气中的氧气直接从烧瓶口进入反应体 系,从而避免了产物的氧化。

## 3.2 SnS 纳米粉体的表征

#### 3.2.1 SnS 粉体样品的 XRD 分析

图 3-1 分别是采用直接沉淀法和均匀沉淀法所制备的 SnS 粉体样品的 XRD 衍射图谱(Cu 靶,Ka 辐射),表 3-3 为晶格常数 a=0.43291nm,b=1.1923nm,c=0.39838nm 的斜方晶系的 SnS 卡片 JCPDS(39-0354)上的几个主要衍射峰的参数。由图 3-1(a)、3-1(b)可知:用直接沉淀法和均匀沉淀法制备的样品所有衍射峰位都与 SnS 的 JCPDS(39-0354)卡片相吻合,说明所得样品均为斜方晶体结构的材料,从两种样品衍射峰的宽化程度可以表明样品为化合态的 SnS,属多晶结构。图中未见其它杂质峰,表明利用直接沉淀法和均匀沉淀法制备的 SnS 粉体纯度较高。与图 3-1(a)相比,图 3-1(b)中(111)面的峰值很强,比图 3-1(a)中(111)面的峰值高约两倍,说明用均匀沉淀法制备的多晶 SnS 粉体结晶性更好。



(a) 直接沉淀法



#### 图 3-1 两种方法制备 SnS 粉体的 XRD 图谱

为了研究两种方法所得粉体样品的粒径大小,利用测试结果中(111)衍射峰的测试数据,根据 Debye-Scherrer 公式

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

估算了粉体样品的晶粒尺寸。其中,D为粉体粒径,K=0.9,λ=0.15406nm,β为 半高宽,θ为衍射角。可得采用直接沉淀法和均匀沉淀法制备的 SnS 粉体样品的 粒径分别为 20nm 和 40nm。

表 3-3 JCPDS(39-0354)卡片几个主要衍射峰的参数

| d/nm   | hkl | 2 <del>0</del> / (°) |
|--------|-----|----------------------|
| 0.3423 | 120 | 26.18                |
| 0.3244 | 021 | 27.47                |
| 0.2931 | 101 | 30.47                |
| 0.2835 | 111 | 31.53                |
| 0.2305 | 131 | 39.04                |
| 0.2024 | 141 | 44.74                |

#### 3.2.2 SnS 粉体样品的 EDS 分析

图 3-2 分别是采用直接沉淀法和均匀沉淀法所制备的 SnS 粉体样品的能谱 图,定量分析结果见表 3-4、表 3-5。从图 3-2(a)、3-2(b)中可以看出,两种方法 制备的样品中 S 和 Sn 的强度相当。表 3-4、表 3-5 结果显示:直接沉淀法制备的 SnS 粉体 S 元素所占的摩尔分数 47.70%, Sn 元素所占的摩尔分数 52.30%;均匀 沉淀法制备的 SnS 粉体 S 元素所占的摩尔分数 49.29%, Sn 元素所占的摩尔分数 50.71%,与直接沉淀法相比, Sn、S 两种元素摩尔分数之比更接近化学计量比 1:1,说明用均匀沉淀法制备的 SnS 粉体样品品质更好。





|    | 摩尔分数/% | 质量分数/% |  |
|----|--------|--------|--|
| S  | 47.70  | 19.77  |  |
| Sn | 52.30  | 80.23  |  |

表 3-4 直接沉淀法能谱分析结果

表 3-5 均匀沉淀法能谱分析结果

| 元素 | 摩尔分数/% | 质量分数/% |
|----|--------|--------|
| S  | 49.29  | 20.80  |
| Sn | 50.71  | 79.20  |

## 3.2.3 SnS 粉体样品的 SEM 分析

图 3-3 分别是采用直接沉淀法和均匀沉淀法所制备的 SnS 粉体样品的 SEM 图,图的扫描放大倍数依次为 10000 倍和 100000 倍。由图 3-3(a)、3-3(b)可以看 出:直接沉淀法和均匀沉淀法所得 SnS 粉体的形貌均呈现颗粒状,颗粒比较小, 但均有明显的团聚,这可能是由于粉体样品具有尺寸小和高的表面能引起的,团 聚体和团聚体之间接触比较疏松,存在明显的孔洞。从图中仔细观察,可以得出 图 3-3(a)的粒径范围在 20-50nm,且粒度分布十分均匀,而图 3-3(b)的粒径大小 在 30nm 到 100nm 不等,粒度分布不均匀。两种样品的粒径大小都与 XRD 估算 结果基本一致,进一步说明样品粒径确为纳米量级。



10000 倍放大



100000 倍放大

(a) 直接沉淀法



10000 倍放大





(b) 均匀沉淀法

### 图 3-3 两种方法制备 SnS 粉体的 SEM 图谱

从实验的结果来看,用均匀沉淀法得到的纳米粒子反而不均匀,说明在实验 过程中,影响粒度均匀的不仅仅是沉淀的均匀性,还包括浓度等其他因素,在均 匀沉淀过程中,可能产生了副反应,也可能是由于均匀沉淀法在硫代乙酰胺水解 过程中要在一定的温度下产生,同样增加了粒度增大的因素。相反,直接沉淀法 不仅可以在常温下产生沉淀,在低温下也可以产生沉淀,这就为粒度可控生产纳 米 SnS 提供了前提条件。

## 3.2.4 SnS 粉体样品的粒度分析

(1) 分散剂的选择

分散剂的作用是破坏溶液的表而张力,减弱粉体颗粒之间的团聚力。在此选 六偏磷酸钠溶液做分散剂。

(2) 样品超声波振动的时间

一般说来超声时间越长,分散得越好。但超声时间过长,有时会使粉体颗粒 破碎,有时则使颗粒之间相互团聚,这两种情况都将导致测量结果与真实值不符。 在此选择超声时间为2min。

(3) 样品溶液的配制

A. 六偏磷酸钠饱和溶液:分析纯六偏磷酸钠20g溶解在100 ml去离子水中;
B. 取一个50ml量杯,先放入15ml左右六偏磷酸钠溶液,取小半匙(适量的)待测样品放进量杯中,然后加去离子水至50ml,摇晃均匀。

C. 将盛有溶液的量杯放进超声波振荡仪中,振动2min取出,准备测试。

(4) 激光粒度分析

图3-4分别是采用直接沉淀法和均匀沉淀法所制备的SnS样品的粒度分布图。 由图3-4(a)、3-4(b)可以看出:直接沉淀法和均匀沉淀法所得SnS粉体的粒径与X 射线衍射宽化法计算的晶粒度值有很大差别,这是由于激光粒度分析仪实际测得 的是团聚体的粒径,粉体在分散剂中极易团聚,分散剂不能很好地将粉体完全分 散成一次颗粒,从而使测量结果变大。直接沉淀法制得SnS粉体的激光测试曲线 分布较窄,制备的粒子均匀,平均粒径为0.47µm,而均匀沉淀法制得的SnS粉体 平均粒径为6.31µm,粒度分布不均匀,这与SEM测试的结果一致。虽然激光粒 度分析没有获得纳米级颗粒分布的结果,但结果显示纳米粉体分散过程中存在相 对稳定的团聚状态,因此激光粒度分析法结果可以作为纳米颗粒团聚态的表征。



(a) 直接沉淀法





图3-4 两种方法制备SnS粉体的粒度分布图

#### 3.2.5 热处理对 SnS 粉体结构性能的影响

为了研究热处理对粉体结构性能的影响,本文对两种方法制备的粉体样品在 空气中进行了热处理。图 3-5 分别是采用直接沉淀法和均匀沉淀法所制备的 SnS 粉体在 250℃下热处理 1 小时后的 XRD 衍射图谱。与图 3-1 相比,直接沉淀法 和均匀沉淀法制备的 SnS 粉体图谱中多了几个峰值,可以明显的看出(111)面的 峰值明显下降,这说明在 250℃下热处理 1 小时改变了 SnS 粉体的结晶状态。图 3-5(a)中还出现了 SnO<sub>2</sub>杂峰,这可能是由于直接沉淀法反应过程中 Sn<sup>2+</sup>水解生成 锡的氧化物和氢氧化物,这些物质最终通过热处理形成 SnO<sub>2</sub>的。





(b) 均匀沉淀法

图 3-5 250℃下两种方法制备 SnS 粉体热处理 1 小时后的 XRD 图谱 图 3-6 分别是采用直接沉淀法和均匀沉淀法所制备的 SnS 粉体在 400℃下热 处理 1 小时后的 XRD 衍射图谱。从图 3-6(a)、3-6(b)中可以发现,在 20 扫描范 围内,共出现了三个较强峰,将两种样品的测量结果与 SnO<sub>2</sub> 的 JCPDS(41-1445) 卡片比较,其中显示 26.26°、33.78°和 51.60°处的三个衍射峰恰与 SnO<sub>2</sub>粉体衍 射的三个峰的峰位相一致,分别属于(110)、 (101)和(211)晶面衍射峰。这说明 SnS 在 400℃下空气中热处理 1 小时,在有氧存在的情况下,SnS 已完全转化为 SnO<sub>2</sub>,发生如下反应: SnS+O<sub>2</sub>→SnO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>。



图 3-6 400℃下两种方法制备 SnS 粉体热处理 1 小时后的 XRD 图谱

### 3.3 本章小结

本章以 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 为原料, Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O、TAA 为沉淀剂,采用直接沉淀法 和均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体。简要分析了直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体过 程中的影响因素,经过大量的实验得出了直接沉淀法制备 SnS 纳米粉体的优化 制备工艺。同时分析了均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体的形成过程和影响因素, 通过大量的实验得出了均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体的优化工艺条件。

采用 XRD、SEM、EDS 和激光粒度分析手段对两种粉体样品的晶体结构、 表面形貌、组成成分及粉体粒度进行了表征。结果表明两种方法得到的样品均为 斜方晶体结构的多晶 SnS 粉体;采用直接沉淀法合成的粉体粒径范围在 20-50nm, 且粒度分布十分均匀;采用均匀沉淀法合成的粉体粒径大小在 30nm 到 100nm 不 等,粒度分布不均匀。与直接沉淀法相比,均匀沉淀法获得的粉体中 S 和 Sn 原 子更接近化学计量比 1:1,品质更好。此外,本章还初步探讨了热处理对两种方 法制得的粉体结构性能的影响,实验结果表明在空气中 250℃下热处理改变了 SnS 的结晶状态,400℃下热处理 SnS 完全转化为 SnO<sub>2</sub>。

# 第四章 SnS 薄膜的制备与表征

4.1 SnS 薄膜的制备

4.1.1 化学浴法沉积 SnS 薄膜

4.1.1.1 化学浴法沉积的机理分析

对于化学浴法沉积过程的理解是建立在前人大量的实验基础上,他们对实验 与理论模型所做的探索,即便对化学浴过程不能充分理解,但也形成了一些共同 的理论观点。

(1) 化学浴沉积原理

固体电解质溶于水后,在水溶液中以水合离子的形式存在。当溶液达到饱和 之后,未溶解的固体与溶液中的水合离子之间将形成一个动态平衡。对于组成为 A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>的难溶电解质来说,则有下述平衡存在:

 $A_mB_n(s)=mA^{n+}(aq)+nB^{m-}(aq)$ 

其中aq表示溶液。当水合离子平衡时,可定义:

 $Ksp=[A^{n+}]aq^m \cdot [B^{m-}]aq^n$ 

Ksp称为难溶电解质的溶度积常数。溶度积常数是与温度有关的常数。对于难溶 电解质来说,可以从有关离子的浓度积Qc与溶度积Ksp的大小比较来判断沉淀的 生成或溶解。

当Qc=[A<sup>n+</sup>]<sup>m</sup>·[B<sup>m-</sup>]<sup>n</sup>>Ksp时,溶液处于饱和状态,有沉淀生成,随着沉淀的 生成,溶液中离子浓度下降,直至Qc=Ksp。

当Qc=[A<sup>n+</sup>]<sup>m</sup>·[B<sup>m-</sup>]<sup>n</sup>=Ksp时,沉淀和溶解达到平衡,溶液为饱和溶液。

当Qc=[A<sup>n+</sup>]<sup>m</sup>·[B<sup>m-</sup>]<sup>n</sup><Ksp时,溶液未达到饱和,当有沉淀出现时,沉淀会发 生溶解,随着沉淀的溶解,溶液中离子浓度增大,直至Qc=Ksp当溶液中无沉淀 存在时,两种离子间无定量关系,可在一定范围内变化。

(2) 化学浴薄膜的反应过程

化学浴溶液中发生的过程大致包括如下步骤:

A. 络合剂与水之间达到平衡;

B. 金属配位络合离子 $[A(L),1^{n-ik}, 其中L^k$ 指一种或几种配位体;

C. 硫属离子源的水解:

D. 固体的形成。

薄膜生长的大部分控制过程在于调节后三个步骤,硫属离子源(步骤C)提 供将金属离子带出溶液形成固体的非金属离子,所以非常重要。该步骤对溶液的 pH值、温度以及可能出现的某种固体颗粒的催化效果非常敏感。一般当从步骤(C) B<sup>m-</sup>的浓度提高促使离子积[A<sup>n+</sup>]<sup>m</sup>·[B<sup>m</sup>]<sup>n</sup>>Ksp时,固相A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>开始形成。但实际中 的主要问题在于固相是形成薄膜还是作为颗粒分散在溶液中,如果形成薄膜,沉 积过程是通过衬底上的离子-离子生长(即通过连续的阳离子和阴离子吸附)还 是通过聚集或团簇机制(既通过吸附和团聚溶液中形成的胶粒)。最后,金属络 合离子的形成(步骤B),使金属氢氧化物固体的形成可以控制,该步骤与步骤 D相互竞争否则会在碱性溶液中立即发生。

这些步骤共同决定了最终薄膜的组分、生长速率、微观结构、形貌,所以它 们是控制薄膜性质和器件实用性的努力焦点。

(3) 化学浴薄膜的两种生长方式

在化学浴实验中,固体材料的形成是由于溶液的热力学不稳定造成固相形 成,例如溶液的过饱和。通常,有两种可能的反应生成固相: 1)在大量的溶液 之内(匀相沉积); 2)在表面、衬底或者外来物在反应容器的表面(多相沉积) <sup>[113]</sup>。这是两种促使薄膜形成的途径。有关文献提出了两种分析薄膜沉积形成机 制的模型。化学浴沉积的反应过程中,存在两种可以导致固体颗粒形成的反应过 程:一种是发生在溶液中的同质沉积,另一种是发生在衬底表面或者反应容器表 面的不定反应-异质沉积。很明显第二种反应导致了薄膜的形成,但是异质沉积 形成均匀薄膜包含许多可能的反应机制,如图4-1所示。第一种是所谓的离子-离 子过程,金属离子和硫离子在衬底表面缩聚成薄膜;第二种被称作团聚-团聚过 程,溶液中通过同质反应形成的颗粒吸附到衬底表面形成薄膜,而在实际的薄膜 形成过程中两种反应模式可能同时存在并相互作用,哪一种机制占主要地位是由 异质成核和同质成核的程度决定的,其中关键因素是溶液的过饱和度和表面(衬 底)的催化能力。



图4-1 导致薄膜形成的生长过程示意图

4.1.1.2 化学浴法沉积 SnS 薄膜的机理分析

采用化学浴的方法制备薄膜的条件是:被制备的物质在溶液中的溶解度很小,对于二元半导体来说就是阳离子和阴离子的离子浓度积要很小才能用化学浴的方法制备。对于 SnS 来说, SnS 室温下在水中的 S<sup>2-</sup>和 Sn<sup>2+</sup>的离子浓度积为 1.75×10<sup>-25</sup>,由于 S<sup>2-</sup>和 Sn<sup>2+</sup>的离子浓度积很小,所以 SnS 可以用化学浴的方法制备。考虑到要制备薄膜,而反应速度是薄膜形成的关键。反应速度太快时, SnS 主要以沉淀的形式沉积到容器的底部,而不是以薄膜的形式在衬底上生长;而反应速度过慢时,薄膜很难形成,形成的薄膜的质量也不是很好。为了解决这个问题,就要控制好两种离子的浓度,制备品质较好的薄膜。

为了控制 Sn<sup>2+</sup>的浓度,本文采用了金属离子络合的方法。对于有些金属离子 可以找到合适的络合剂。金属离子与络合剂发生反应生成金属络合物,络合离子 不是以金属离子的形式出现,这样就可以通过调节络合剂和金属离子的浓度来控 制参加反应的金属离子的浓度。对于 Sn<sup>2+</sup>本实验选用的络合剂是三乙醇胺。

对于金属离子来说,向一定浓度的金属离子溶液中加入过量的络合剂,反应 按下式进行:

$$M + L = ML$$
$$\frac{C(ML)}{C(M) \cdot C(L)} = K_{ML}$$
$$C(M) = \frac{C(ML)}{K_{ML} \cdot C(L)}$$

式中 M 代表金属离子、L 代表络合剂。由上式可以看出, 溶液中金属离子 M 的

浓度决定于过量的络合剂浓度与络合物浓度的比例,以及络合物的稳定常数。如 果过量的络合剂及络合物都有足够的浓度,ML 可以分解生成 M 和 L,则溶液对 金属离子 M 有缓冲能力。对于本文金属离子是 Sn<sup>2+</sup>,当 Sn<sup>2+</sup>与 S<sup>2-</sup>反应生成 SnS 时,这样溶液中的 Sn<sup>2+</sup>浓度在一定范围内是恒定的。

根据化学浴法制备 SnS 薄膜所用的反应源,分析认为 SnS 薄膜形成过程中 主要发生以下几个反应<sup>[114]</sup>:

 $Sn^{2+} + TEA \leftrightarrow [Sn(TEA)]^{2+}$  (4-1)  $[Sn(TEA)]^{2+} + CH_3CSNH_2+2OH \leftrightarrow SnS+TEA+CH_3CONH_2+H_2O$  (4-2) 其中反应(4-2)中隐含了三个子反应,即  $CH_3CSNH_2+2OH \leftrightarrow S^{2+} + CH_3CONH_2+H_2O$  (4-3)  $S^{2-}+Sn^{2+} \leftrightarrow SnS$  (4-4)  $NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^++OH^-$  (4-5)

式中 TEA 代表三乙醇胺,在反应中是亚锡离子的络合剂。在上述反应方程中, 形成 SnS 的关键反应为(4-4)式。

为便于处理,将反应溶液看成理想溶液,则对于上述诸反应方程,其平衡常数 K<sup>θ</sup>(T)由下面公式计算:

 $\Delta r G_{m}^{\theta} = -RTIn K^{\theta} = -2.303 RTlg K^{\theta}$ (4-6)

式中, $\Delta r G_m^{\theta}$ 是反应的"标准摩尔 Gibbs 函数变", $K^{\theta}$ 为标准平衡常数,R 是气体常数,T 是热力学温度。

而△rGm<sup>θ</sup>可由下式求得

 $\triangle r G_m^{\theta} = \Sigma v_B \triangle_f G^{\theta}(T)$ 

(4-7)

其中,室温下与(4-4)反应相关的热力学数据如表 4-1[115]

表 4-1 S<sup>2-</sup>+Sn<sup>2+</sup>↔SnS 反应热力学数据

| 物质或离子            | $\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\theta}(298{\rm K})/{\rm kJ.mol^{-1}}$ | $\triangle_{f}G^{\theta}(298K)/kJ.mol^{-1}$ | S <sup>θ</sup> /J.mol <sup>-1</sup> |
|------------------|---|---|-------------------------------------|
| Sn <sup>2+</sup> | -8.8  | -27.2                                       | -16.7                               |
| S <sup>2-</sup>  | 33.1  | 85.8  | -14.6                               |
| SnS              | -77.85  | -82.45                                      | -15.4                               |

根据(4-2)和(4-7)式,容易求得室温下(4-4)反应的吉布斯函数变和平衡常数分

别为:

$$\Delta r G_m^{\theta} = -141.05 \text{ kJ.mol}^{-1}, K_{4.4}^{\theta} = 5.25 \times 10^{24}$$

由于 $\Delta r G_m^{\theta} < 0$ ,  $K^{\theta}_{44}$ 值也较大,反应朝正方向进行,表明在室温条件下, Sn<sup>2+</sup>与 S<sup>2-</sup>相遇,可以反应生成 SnS。

(1) 三乙醇胺浓度对反应的影响

根据络合物稳定性原理,向一定浓度的 Sn<sup>2+</sup>离子溶液中加入过量络合剂 (TEA),可形成络合物[Sn(TEA)]<sup>2+</sup>。由(4-1)式可得络合物的稳定常数为:

 $\frac{C([Sn(TEA)]^{2+})}{C(Sn^{2+}) \cdot C(TEA)} = K_{[Sn(TEA)]^{2+}}$ (4-8)

则 Sn<sup>2+</sup>离子的浓度为:

$$C(Sn^{2+}) = \frac{C([Sn(TEA)]^{2+}}{K_{[Sn(TEA)]^{2+}} \cdot C(TEA)}$$
(4-9)

由(4-9)式可以看出,溶液中 Sn<sup>2+</sup>的浓度与过量络合剂(TEA)浓度、络合物 [Sn(TEA)]<sup>2+</sup>浓度以及络合物的稳定常数有关。当加入过量的 TEA 之后,Sn<sup>2+</sup>以 [Sn(TEA)]<sup>2+</sup>的形式储存起来了,此时溶液对 Sn<sup>2+</sup>有缓冲能力。当 Sn<sup>2+</sup>与 S<sup>2-</sup>反应 生成 SnS 时,溶液中的 Sn<sup>2+</sup>浓度减少,则反应(4-1)向左进行,[Sn(TEA)]<sup>2+</sup>分解 生成 Sn<sup>2+</sup>与 TEA 给予缓冲。这样,TEA 的加入可以形成 Sn<sup>2+</sup>的缓冲溶液,在一 定范围内可以保持溶液中的 Sn<sup>2+</sup>浓度是恒定的,有助于化学反应持续和平稳进 行。显然,三乙醇胺的浓度不能过大,由于溶液中 Sn 元素的总量固定,三乙醇 胺的浓度过大可导致溶液中 Sn<sup>2+</sup>浓度过小,生成 SnS 的速度很慢。在薄膜制备 过程中也发现当三乙醇胺过多时,前期的溶液是透明的,一般在玻璃衬底上不会 形成 SnS 薄膜,这与文献<sup>[97]</sup>报道的一致。反之,当三乙醇胺过少时,溶液中由 于 Sn<sup>2+</sup>浓度过大,就会造成 Sn<sup>2+</sup>与 S<sup>2-</sup>在溶液中直接反应生成 SnS,形成大量的 SnS 颗粒沉淀在溶液的底部而不是以薄膜的形式在衬底上生长。

(2) 氨水的加入量对反应的影响

在化学浴沉积制膜工艺中,反应溶液的 pH 值是一个重要的工艺参数,化学 反应过程中 pH 值的大小及其变化的快慢直接影响到所沉积薄膜的品质。通常采 用氨水来调节反应溶液的 pH 值,但氨水量过多则易生成氢氧化物,过少则会使 溶液中 S<sup>2-</sup>浓度降低,从而限制了 SnS 薄膜的形成。

经过大量的实验和研究得出,在强碱性的环境下亚锡离子很容易生成氢氧化物,故本实验在保持反应溶液的 pH 值在 8~10 的弱碱性的环境下制备 SnS 薄膜。 4.1.1.3 化学浴法实验过程

(1) 基片的清洗

所谓清洗就是去除物体表面的污垢(物体表面受到物理、化学或生物的作用 而形成污染或覆盖层)而使物体表面恢复到原表面状况的过程。在本实验中,基 片的清洗是必不可少的环节之一,基片清洗的好坏关系到整个实验的成败。表 4-2 列出了各种清洗方法的清洗效果<sup>[116]</sup>,从表中我们可以看出,超声清洗是目前 最有效的清洗方法之一。

| 清洗方法 | 剩余残留物(%) | 清洗方法 | 剩余残留物(%) |
|------|----------|------|----------|
| 吹式清洗 | 86       | 刷子式  | 8        |
| 浸润式  | 70       | 超声清洗 | 0-0.5    |
| 蒸汽式  | 65       |      |          |

表 4-2 各种清洗效果的比较

本实验以载玻片(25.4×76.2×1mm)作为衬底,采用了超声清洗对衬底进行 洁净处理。清洗过程主要分三步进行:

A. 丙酮超声清洗

将衬底浸泡于装有适量丙酮的烧杯当中,放入超声波清洗器中进行超声处理,主要目的是为了除去衬底表面的有机物质。超声处理的时间为 20 分钟左右。 B. 酒精超声清洗

虽然丙酮将衬底表面的有机物除去之后,但是在衬底的表面又有了丙酮杂 质,为了除去丙酮杂质,采用了酒精超声处理,由于丙酮溶于酒精,经过酒精超 声处理之后,附着在衬底表面的丙酮就被除去了。酒精超声处理的时间为 20 分 钟左右。

C. 去离子水超声处理

同样的道理,由于在酒精超声处理中又引入了酒精杂质,为了消除酒精的影响,衬底要采用去离子水超声处理 20 分钟左右,经过超声处理之后,衬底的清 洁度比较高了。将超声处理后的衬底浸泡于去离子水当中以备用,每次实验时只

需从去离子水中提取衬底烘干即可。

(2) SnS 薄膜的沉积

在化学浴制备 SnS 薄膜中,影响薄膜厚度的因素是溶液的各反应物的浓度、 pH 值、沉积温度和沉积时间。本实验采用化学浴法 A、化学浴法 B 来沉积 SnS 薄膜,通过大量的实验,得出以下优化制备工艺:

化学浴法A:

首先是SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O乙酸溶液的配置,将1.13g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O及15ml冰乙酸置于 50ml烧杯中,加热并搅拌一段时间使SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O溶解在冰乙酸中,再加1ml浓HCl 得0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O乙酸透明溶液。

第二步移取10mlSnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O乙酸溶液于100ml烧杯中,然后加入15ml体积比 为50%的三乙醇胺溶液并搅拌使之均匀的混合,此时,溶液出现了白色的絮状物。 根据文献报道<sup>[97]</sup>,出现白色的絮状物是沉积SnS薄膜的必要条件。当三乙醇胺浓 度过大时,混合后的溶液是透明的液体,在衬底上未能沉积上SnS薄膜。

第三步是在絮状物的溶液中加入10ml 0.1mol/L 硫代乙酰胺溶液,并搅拌均匀。

最后加入5ml浓度为25%-28%的氨水,加去离子水把溶液体积调节到100m1, 轻轻搅拌混合得到的溶液。

将洗净烘干的载玻片置于溶液中(竖直状态放置贴烧杯壁),将烧杯浸入到 恒温水浴中,记录沉积时间和沉积温度,进行薄膜沉积。 化学浴法B:

首先称取1g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O置于100ml烧杯中并加入5ml丙酮使它溶解。

然后将12ml体积比为50%的三乙醇胺溶液倒入有SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O丙酮溶液的烧杯中,轻轻搅拌均匀,此时溶液应呈现白色絮状,继续倒入8ml 1mol/L的硫代乙酰胺溶液,最后加入0.8ml浓度为25%-28%的氨水,加去离子水稀释至100ml,轻轻搅拌混合得到的溶液。

将洗净烘干的载玻片置于溶液中(竖直状态放置贴烧杯壁),将烧杯浸入到 恒温水浴中,记录沉积时间和沉积温度,进行薄膜沉积。

(3) 烘干及热处理

根据 SnS 粉体在 250℃和 400℃下热处理结果, SnS 在 400℃下空气中热处

理 1 小时,在有氧存在的情况下,SnS 已完全转化为 SnO<sub>2</sub>,发生如下反应: SnS+O<sub>2</sub>→SnO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>。因此,我们选定的 SnS 薄膜退火温度为 250℃。

经过烘干和退火处理后, SnS 薄膜的表面和颜色都有了很大的变化。由于薄膜的厚度、成分和薄膜的颜色有关系,因此,薄膜的结构就有了变化了。

4.1.2 连续离子反应法制备 SnS 薄膜

4.1.2.1 SILAR 法制备 SnS 薄膜原理

考虑到化学浴法制备薄膜,其化学反应是在容器中发生的,因此,沉积到衬底上的物质只是很少的一部分,为了更好的利用反应物,采取阴、阳离子分离的 方法。连续离子反应法制备 SnS 薄膜,主要是采用阴、阳离子相互隔离的手段。 通过这种手段使得离子的反应主要发生在衬底的表面上,而不是发生在溶液中。



连续离子反应法的示意图如图 4-2 所示:

图 4-2 连续离子反应法制备 SnS 薄膜

(a) SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液 (b) 去离子水 (c) Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液 (d) 去离子水

衬底先垂直浸泡在含有 Sn<sup>2+</sup>的 a 溶液中, 使衬底表面吸附了一层 Sn<sup>2+</sup>为反应 提供了离子。然后再将衬底浸泡在去离子水中, 目的是为了除去外层吸附性不强 的离子。通过除去外层吸附性不强的离子以获得较好的薄膜, 这是十分关键的一 步。在去离子水中浸泡之后, 第三步是将衬底垂直浸泡于含有 S<sup>2-</sup>的溶液中, 这 样, 吸附在衬底表面的 Sn<sup>2+</sup>就和溶液中的 S<sup>2-</sup>发生了反应, 反应方程式为: Sn<sup>2+</sup>+

S<sup>2</sup> = SnS,通过这一步之后,在衬底上就生长上了 SnS 薄膜。最后,再将长有 SnS 薄膜的衬底在去离子水中浸泡,除去吸附性不好的胶状物质。如此循环,衬 底上的薄膜就越来越厚了,而且溶液中的离子浓度变化也不是很大。

(1) 反应溶液的配置

本实验采用连续离子反应法制备 SnS 薄膜,是以 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O、 去离子水、HCl 为反应物。配制一定浓度的 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 为阳离子前驱体溶液并 加入浓 HCl 调节溶液的 pH 值,配制一定浓度的 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 为阴离子前驱体溶液。

(2) 衬底清洗

本实验采用的衬底是载玻片(25.4×76.2×1mm),衬底的清洗和前面化学浴 法清洗方法相同。

丙酮超声清洗(20分钟) → 除去有机物

酒精超声清洗(20分钟) → 除去丙酮

去离子水超声清洗(20分钟) → 除去酒精

(3) SnS 薄膜的沉积

首先,将经过清洁处理的干燥的衬底垂直缓慢的插入 SnC1<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 阳离子前 驱体溶液中,衬底在溶液中浸泡 20 秒钟后从溶液中垂直缓慢提出。

然后在去离子水中清洗,也是垂直缓慢插入 10 秒后提出,目的是为了清除 衬底上附着的多余离子。

第三步,将附有低浓度 Sn<sup>2+</sup>的衬底垂直缓慢插入 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 阴离子前驱体溶 液中,在溶液中浸泡 20 秒钟,此时,衬底上的 Sn<sup>2+</sup>和溶液中的 S<sup>2-</sup>发生反应在衬 底上生成了 SnS。

最后将衬底插入去离子水中清洗,除去衬底上附着性差的 SnS 颗粒和杂质 颗粒。

重复上述过程就能制备比较厚的 SnS 薄膜。

4.1.2.2 影响 SnS 薄膜品质的因素分析

SILAR 法制备薄膜工艺中,离子吸附时间、清洗时间、反应时间和 pH 值等 都是影响薄膜质量的因素。

在以 SnC1<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液为阳离子前驱体、Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液为阴离子前驱体的 SILAR 法沉积 SnS 薄膜过程中的影响因素有:衬底表面状态、SILAR 沉积循环

次数、前驱体溶液中的 Sn<sup>2+</sup>和 S<sup>2-</sup>浓度、衬底在前驱体溶液中的吸附反应时间、 去离子水的洗涤时间、环境温度、溶液的 pH 值等,这些因素不仅对 SnS 薄膜的 沉积过程产生影响,并进而影响薄膜的生长模式、生长速率、晶体结构和最终性 能质量<sup>[117,118]</sup>。具体分析以下几种因素的影响。

(1) 衬底的预处理

衬底的表面状态将影响前驱体离子的特性吸附。为改善衬底表面状态,在沉 积薄膜前衬底表面必须经过严格的清洗洁净处理,这样才会使前驱体离子的吸附 状况良好。SILAR 法沉积 SnS 薄膜实验中,对衬底表面依次经过丙酮、乙醇溶 液和去离子水中超声清洗 20min。

(2) SILAR 沉积循环次数

为了研究不同循环次数对薄膜厚度的影响,采用了在不同循环次数下制备 SnS 薄膜。

| SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | $Na_2S.9H_2O$ | 循环次数 | 厚度     | 透过颜色 |
|--------------------------------------|---------------|------|--------|------|
| 0.1mol/L                             | 0.1mol/L      | 50   | 0.47µm | 棕黑色  |
| 0.1mol/L                             | 0.1mol/L      | 100  | 1.74µm | 棕黑色  |
| 0.1mol/L                             | 0.1mol/L      | 150  | 2.75µm | 棕黑色  |

表 4-3 不同循环次数下制备的 SnS 薄膜

循环次数少,薄膜的质量差,厚度也不均匀;循环次数高,薄膜的厚度大, 导致薄膜易脱落,所以本实验中选定的沉积循环次数为100次。

(3) 前驱体溶液浓度和反离子的选择

表 4-4 不同溶液浓度下制备的 SnS 薄膜

| SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O | 循环次数 | 厚度     | 透过颜色 |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------|--------|------|
| 0.1mol/L                             | 0.1mol/L                            | 100  | 1.74µm | 棕黑色  |
| 0.2mol/L                             | 0.1mol/L                            | 100  | 2.39µm | 黑色   |
| 0.2mol/L                             | 0.2mol/L                            | 100  | 2.45µm | 黑褐色  |
| 0.3mol/L                             | 0.3mol/L                            | 100  | 3.87µm | 黑褐色  |

实验表明在一定的循环次数下,当前驱体浓度过高时,容易因前驱体浓度较 大而使清洗不充分,从而导致均相沉积反应的发生,即薄膜表面未清除的大量离 子与溶液中离子发生反应,这样,就失去了 SILAR 法非均相沉积的目的,因而

导致成膜较差。而浓度相对较低时由于未吸附的多余离子可以较充分的除去,薄膜的沉积可以按非均相的机理进行,所以成膜质量较好。但浓度过低时,吸附反应又不易发生,因此必须经过实验选择合适的溶液浓度,配合清洗时间,使离子吸附反应既可以正常进行又可以避免均相沉积反应的发生。经过大量的实验对比后选取了以下反应溶液浓度: SnC1<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液浓度为 0.2mol/L, Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液浓度 0.1mol/L。

同时在实验发现应选择在衬底表面吸附性较差的离子作反离子,而且它的扩散能力要尽可能大,这样有利于去离子水除去反离子,实验选取 Cl<sup>-</sup>和 Na<sup>+</sup>作为 反离子。

(4) 反应及清洗时间

SILAR 沉积工艺中,应适当控制衬底在前驱体溶液中的浸渍时间。时间太短,离子吸附未达到平衡,将影响薄膜的均一性;时间太长,离子吸附已达到平衡,将影响整个实验的进程。因而需根据实验确定每次浸入前驱体溶液的时间, 去离子水的洗涤时间也应根据实验确定,应达到防止均相沉积的发生。本实验中, 衬底在 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液和 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液中的浸渍时间都为 20s,在去离子水中的洗涤时间为 10s。

(5) 前驱体溶液的 pH 值

溶液的 pH 值是 SILAR 法沉积薄膜的重要工艺参数之一,合适的 pH 值可以 增强薄膜生长速率并提高薄膜的质量。pH 值的确定应根据实验选择的前驱物, 按水解常数计算得出发生完全水解时的 pH 值,实验时选择稍微小于计算得出的 pH 值,这样,可以在防止阳离子水解生成沉淀的情况下,以较快的生长速率得 到质量较高的薄膜。在本实验中, SnC1<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液的 pH=1~2, Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶 液的 pH=11~12。

(6) 反应温度

适宜的反应温度对反应的进行起着重要的作用。溶液温度高时,离子间反应 速度快容易在溶液中形成沉淀;溶液温度过低则影响反应速度,影响成膜速度。 因而,应根据溶液的浓度选择合适的反应温度。本实验中选择 SnC1<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 溶液 的温度为 60℃, Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 溶液的温度为室温。

经过大量的实验,分析影响薄膜生长过程的多种因素,得出 SILAR 法制备

SnS 薄膜的优化实验参数如表 4-5。

表 4-5 SILAR 法沉积 SnS 薄膜的优化工艺参数

| 前驱体溶液                                 | SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~ | 0.2                                  | 0.1                                 |
| pH                                    | 1~2                                  | 11~12                               |
| 浸渍时间(s)                               | 20                                   | 20                                  |
| 冲洗时间(s)                               | 10                                   | 10                                  |
| 沉积温度(℃)                               | 60                                   | 室温                                  |
| 循环次数                                  | 1(                                   | 00                                  |

4.2 SnS 薄膜的表征

4.2.1 SnS 薄膜的 XRD 分析

本文对所制备的薄膜样品采用美国热电公司的 ThermoARL SCINTAG X'TRA型X射线衍射仪,角度扫描范围(2θ)为5~75<sup>0</sup>,靶型为Cu,λ=0.154056nm, 对薄膜样品进行了测量分析。

4.2.1.1 化学浴法制备 SnS 薄膜的 XRD 分析

图 4-3 是采用化学浴法制备 SnS 薄膜的 XRD 衍射图谱。图 4-3(a)是室温下 采用化学浴法 A 沉积 SnS 薄膜的 XRD 图。从图中可以看出,制备薄膜的结晶性 能不是很好,没有任何尖锐的峰值这说明薄膜是无定形态的。图中有很多杂峰, 其中的大包是玻璃衬底衍射出来的峰,不过也可以从图中找出对应于 JCPDS(39-0354)的(111)、(131)、(141)等面,这说明薄膜的成分是 SnS,但是由 于薄膜的厚度很薄,峰值不是很明显。图 4-3(b)是 35℃下采用化学浴法 B 制备 SnS 薄膜的 XRD 图。和 JCPDS 卡片(39-0354)对照,XRD 最高峰位于 20=31.53° 处,对应于(111)晶面,其它小峰位于 20=26.18°、20=30.47°、20=39.04°、20=44.74° 等处,分别对应于(120)、(101)、(131)和(141)等晶面,另外,还存在非晶相。



(a) 化学浴法 A





图 4-3 化学浴法制备 SnS 薄膜的 XRD 图谱

4.2.1.2 SILAR 法制备 SnS 薄膜的 XRD 分析

由于化学浴法制备的薄膜厚度薄,于是采用了连续离子反应法制备薄膜。连续离子反应法制备薄膜,厚度跟循环的次数有关,采用连续离子反应法制备的薄膜的厚度可以达到微米级。

图 4-4 是采用连续离子反应法制备的 SnS 薄膜的 XRD 图,样品是以 0.1mol/L Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 和 0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 为反应物,循环 150 次制备得到的薄膜。从图

中可以清晰的看出具有了 SnS 的(111)、(120)、(101)、(131)和(141)等晶面的峰值, 杂峰比化学浴法制备的薄膜少很多,也几乎不受玻璃衬底的影响。这可能是由于 制备的薄膜比较厚,而且反应物质也只有两种。反应的产物是 SnS 和 NaCl, NaCl 易溶于水沉积到衬底上的可能性很小。所以,采用连续离子反应法沉积的 SnS 薄膜引入的杂质很少。



图 4-4 SILAR 法制备 SnS 薄膜的 XRD 图谱

## 4.2.2 SnS 薄膜的 SEM 分析

4.2.2.1 化学浴法制备 SnS 薄膜的 SEM 分析

图 4-5 是 35℃下采用化学浴法 B 制备 SnS 薄膜的 SEM 图, 放大倍数依次为 5000 倍和 50000 倍。从图中可以看出, 薄膜的表面比较平整, 它全部的覆盖了 玻璃, 没有出现孔和洞的缺陷, 但表面有白色的大颗粒附着, 分析认为大颗粒可 能是胶体颗粒的团聚体, 即在化学浴沉积过程中发生了所谓的胶体-胶体过程, 使 SnS 胶体粒子无规则的呈块状沉淀在正在生长的薄膜上, 有待于经过今后通 过工艺条件的优化控制予以消除。从放大 50000 倍 SEM 图中可以清楚的看到, SnS 薄膜晶粒大小均匀, 致密度高, 无空洞, 晶粒大小约为几十纳米。



5000 倍放大

50000 倍放大

图 4-5 化学浴法 B 制备 SnS 薄膜的 SEM 图像

4.2.2.2 SILAR 法制备 SnS 薄膜的 SEM 分析

图 4-6 是采用连续离子反应法制备的 SnS 薄膜的 SEM 图,放大倍数依次为 5000 倍和 50000 倍。其反应条件是:阳离子溶液是 0.2mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (pH =1.5), 阴离子溶液是 0.1mol/L Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (pH=12)。连续离子反应循环的次数为 100 次 左右。

从图上可以看出 SnS 的晶粒大小分布比较均匀,大约在 100nm 左右,表面 平整,颗粒致密度较高。同化学浴法 B 制备的薄膜进行比较,连续离子反应法 制备的薄膜的晶粒要稍微大些。



5000 倍放大



50000 倍放大



4.2.3 SILAR 法中溶液浓度对薄膜的影响

4.2.3.1 XRD 分析

为了探索 SILAR 工艺配方,我们选取不同比例的反应源进行对比实验。在 其它制备工艺参数保持不变的前提下,改变某一反应物的浓度,并对所得薄膜样 品进行对比测试分析。图 4-7 中(a)和(b)是在相同 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度(0.1mol/L), 不同 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓度下在载玻片衬底上沉积 SnS 薄膜样品的 XRD 图谱,其中, (a)是 0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 条件下,(b)是在 0.2mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 条件下。

从图中可以看出,薄膜样品都为多晶结构,在 20 扫描范围内,(a)共出现四 个较强的衍射峰,(b)也出现四个较强的衍射峰,与 JCPDS(39-0354)卡片对比, (a)、(b)中 20 为 26.18°、30.47°、31.53°、39.04°处的四个衍射峰分别对应于斜方 晶 SnS 结构的(120)、(101)、(111)和(131)晶面衍射。 因此可以确定,制备的薄 膜样品都为斜方晶体结构的 SnS 薄膜,薄膜的优先结晶方向为(111)方向,另外 在(110)、(141)、(112)、(122)、(212)方向也有结晶出现,从图中还可以看出,各 衍射峰尖锐、对称,表明晶粒内部的结晶性能良好。



(a) SnS 薄膜样品(0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)

(b) SnS 薄膜样品(0.2mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)

图 4-7 SnS 薄膜样品(不同 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓度)的 XRD 图谱

XRD 测试不同条件下制备的薄膜样品,它们的 XRD 图谱相似,表明实验条件不会明显改变晶粒的内部结构<sup>[100]</sup>。通过比较两图可知,保持阴离子前驱体溶液 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度不变,而适量增大阳离子前驱体溶液 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 的浓度,则 SnS 薄膜样品的(111)晶面所对应的衍射峰的强度增高,半高宽减小,预示薄膜样 品的结晶性能更好,薄膜的优先取向性更好。

4.2.3.2 SEM 分析

图 4-8 中(a)和(b)是在相同 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度(0.1mol/L),不同 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓 度下在载玻片衬底上沉积 SnS 薄膜样品的 SEM 图谱,放大倍数依次为 1000 倍 和 30000 倍。其中, (a)是 0.1 mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 条件下, (b)是在 0.2 mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 条件下。

通过比较两图可知,保持阴离子前驱体溶液 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度不变,而适量增 大阳离子前驱体溶液 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 的浓度,可使薄膜样品的晶粒更小,结晶性能 更好,均匀性更好,致密度更高。



1000 倍放大



30000 倍放大

(a) SnS 薄膜样品(0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)







## 4.2.3.3 EDS 分析

C 0 u n t **s** 



图 4-9 SnS 薄膜(0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)能谱分析

表 4-6 SnS 薄膜(0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)

成分分析



成分分析

在相同 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度(0.1mol/L),不同 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓度下在载玻片衬底上 沉积 SnS 薄膜样品的能谱分析图和成分分析表中,图 4-9 和表 4-6 是 0.1mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 条件下,图 4-10 和表 4-7 是 0.2mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 条件下。

从图 4-9 和图 4-10 中可以看出,两种薄膜样品中 S 和 Sn 的强度相当。表 4-6 和 4-7 结果显示: SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓度为 0.1mol/L 时,S 元素所占的摩尔分数 23.55%, Sn 元素所占的摩尔分数 33.76%; SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓度为 0.2mol/L 时,S 元素所占的 摩尔分数 25.90%, Sn 元素所占的摩尔分数 36.18%, Sn、S 两种元素摩尔分数之 比更接近化学计量比 1:1,说明用 0.2mol/L SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 参加反应生成的 SnS 薄膜 的品质更好。

#### 4.3 本章小结

首先讨论了化学浴法沉积机理,并解释了所进行的化学浴法沉积薄膜实验中可能的化学反应。进一步探讨了化学浴法制备 SnS 薄膜的反应机理,以及连续离子反应法制备 SnS 薄膜的原理。最后采用了化学浴法 A、化学浴法 B 和连续离子反应法制备了 SnS 薄膜,经过大量的实验对比,得出了不同方法制备 SnS 薄膜的 优化工艺条件。

采用 XRD、SEM、EDS 分析手段分别对薄膜样品的晶体结构、表面形貌和 组成成分进行了表征。研究了化学浴法 A、化学浴法 B 和连续离子反应法制备 SnS 薄膜的特点。分析了 SILAR 法中在相同 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度,不同 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓度下对沉积 SnS 薄膜的影响,可知保持阴离子前驱体溶液 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度不 变,而适量增大阳离子前驱体溶液 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 的浓度,有利于改善薄膜样品的 品质。

# 第五章 SnS 薄膜的光学性能

## 5.1 基本理论

(1) 折射率与吸收系数

固体对光的吸收过程,通常用吸收系数、消光系数和折射率等参数来表征。 由经典理论可以知道,当光波以 c/n 的速度沿 x 方向在媒质中传播时,其振幅按 exp(-ωkx/c)的形式下降。式中 n 就是折射率,k 是表征光能衰减的参量,我们称 之为消光系数。由于光强正比于振幅的二次方,因此光强将按 exp(-2ωkx/c)衰减, 即

$$I = I_0 \exp \frac{-2\omega kx}{c}$$

用透射法测定光的衰减时,发现媒质中光的衰减与光强度成正比,引入比例 系数 α,得

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I$$

积分可得

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$
  
$$\ddagger + \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

式中 α 是和光强度无关的比例系数,称为媒质的吸收系数。λ 是自由空间中 的光的波长,k 是媒质的消光系数。从式中可以看出 α 的物理意义是:α 相当于 光在媒介中传播 1/α 距离时能量减弱到原来能量的 1/e,表示材料吸收光的程度。

图5-1是入射光在各材料中的光强度。其中 I<sub>0</sub> 、I<sub>4</sub>分别表示玻璃和样品的出 射光强。

样品透射系数 
$$T_{d1} = \frac{I_d}{I_0}$$
  
玻璃透射系数  $T_{d2} = \frac{I_0}{I_0}$ 

薄膜透射系数 
$$T_d = \frac{I_d}{I_0} = \frac{I_d}{I_0} = (1-R)^2 \exp(-\alpha d)$$

若忽略薄膜的反射,  $T_d = \frac{T_{d1}}{T_{d2}} = \exp(-\alpha d)$ 所以根据公式:  $\alpha = \frac{1}{d} \ln(\frac{1}{T})$ 

来计算薄膜的吸收系数,其中d为薄膜厚度。





图 5-1 上图: 包含样品薄膜的玻璃衬底时的透射情况

下图: 仅有玻璃衬底时的透射情况

(2) 薄膜厚度的测量

薄膜厚度可用干涉法,测厚仪等各种方法测定。本文中考虑到便利快捷因素 采用称重法测定。首先称出未沉积薄膜的玻璃衬底的质量,沉积薄膜以后再称其 重量,再测出沉积薄膜的宽度和长度,然后根据重量的变化和 SnS 的标准密度 5.22g/cm<sup>3</sup> 可以计算出薄膜的厚度。本实验用的电子天平其精度可以达到 0.0001 克,因此精确度大约可以达到 300 埃左右。

(3) 禁带宽度 Eg 的确定

半导体对光的吸收取决于半导体的禁带宽度及其能带结构。其吸收系数α与

光子能量 hv 和能带间隙 E。之间的关系如下:

$$(\alpha h v)^n = A(h v - E_o)$$

这里的 a 和 E<sub>g</sub>分别为半导体材料的吸收系数和能带间隙,hv为光子能量, A 为常数。系数 n 取决于电子跃迁的类型:在直接允许和禁止跃迁的情况下,n 分别为 2 和 2/3;而对于间接允许和禁止跃迁的情况下,n分别为 1/2 和 1/3。

对于直接带隙半导体材料 SnS, n 取 2。通过对(ahv)<sup>2</sup> ~hv 关系曲线进行绘制,外推曲线的线性部分至(ahv)<sup>2</sup>=0,则所对应的 hv 轴截距即为材料的直接带隙 Eg。对于直接带隙半导体,当光子能量大于或等于能带隙,即 hv ਣg 时,一个光 子可以直接将价带中的一个电子激发到导带,形成一个电子-空穴对。直接带隙 材料的吸收边为:

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{E_g}$$

### 5.2 薄膜的光学性能研究

根据以上的理论知识可知,只要对薄膜样品进行吸光度测试,并对数据进行 处理,就可以得知所制备的薄膜样品对光的吸收强度并估算出薄膜的直接能带间 隙。薄膜的吸光度测试是利用 CARY-50 紫外-可见分光光度计测量的。波长扫描 范围为 200~900nm。

#### 5.2.1 沉积时间对薄膜光学性能的影响

图 5-2 是用化学浴法 A 在不同沉积时间下获得的 SnS 薄膜样品和玻璃衬底 的吸光度光谱, a 曲线为玻璃衬底的吸光度曲线, 曲线 b、c 分别为室温下沉积 6h 和 12h 后 SnS 薄膜样品的吸光度曲线, 把吸光度转化为透射率, SnS 薄膜样 品和玻璃衬底的透射光谱如图 5-3 所示。从曲线 a 可以看出, 在波长 200~290nm 范围内, 玻璃对光的吸收很强, 光不透过; 在波长 290~900nm 范围内, 玻璃对 光不吸收, 光全部透过。从图 5-3 曲线 b、c 可以看出, 薄膜的透过率随着波长 的增大而增大, 波长在 290~310nm 之间时, 薄膜的透过率几乎为零; 波长在 310~900nm 之间时, 透过率从零逐渐增大, 但沉积时间越长增大的越缓慢。由 以上分析可知, 随着沉积时间的延长, 薄膜对光的吸收向长波范围扩展。

根据禁带宽度的测试方法,做出(ahv)<sup>2</sup> ~hv 关系曲线图,并进行外推,就可 以求出 SnS 薄膜的直接能带间隙。图 5-4 是不同沉积时间下制备的 SnS 薄膜的 (ahv)<sup>2</sup> ~hv 关系图,根据外推直线与横轴的交点,可以得到沉积 6h 和 12h 后 SnS 薄膜的直接能带间隙分别约为 1.9eV 和 1.7eV。有此可见,随着沉积时间的延长, SnS 薄膜的直接能带间隙减小。这是由于随着沉积时间的延长, SnS 薄膜变的更 加致密、均匀,从而使吸收系数增加,直接能带间隙减小。



图 5-2 不同沉积时间下 SnS 薄膜的吸光度光谱



图 5-3 不同沉积时间下 SnS 薄膜的透射光谱





#### 5.2.2 沉积温度对薄膜光学性能的影响

图 5-5 是用化学浴法 B 在不同沉积温度下获得的 SnS 薄膜样品和玻璃衬底 的吸光度光谱, A 曲线为玻璃衬底的吸光度曲线, 曲线 B、C 分别为室温和 35℃ 下沉积 SnS 薄膜样品的吸光度曲线, 把吸光度转化为透射率, SnS 薄膜样品和玻 璃衬底的透射光谱如图 5-6 所示。从图 5-5、5-6 可以看出, 在 200~900nm 波长 扫描范围内,随着波长的增大, 薄膜的透过率越来越大。波长在 290~330nm 内, 薄膜的透过率几乎为零; 波长在 330~900nm 之间时, 透过率从零逐渐增大, 但 温度越高增大的越缓慢。由以上分析可知, 沉积温度从室温增大到 35℃时,所制 备的薄膜对光的吸收越来越向长波方向扩展。

图 5-7 是不同沉积温度下制备的 SnS 薄膜的(αhv)<sup>2</sup> ~hv 关系图。根据外推直 线与横轴的交点,可以得到室温和 35℃下沉积 SnS 薄膜的直接能带间隙分别约 为 1.6eV 和 1.5eV。有此可见,随着沉积温度的升高,SnS 薄膜的直接能带间隙 减小。这是由于随着沉积温度的升高,SnS 薄膜变的更加致密、均匀,从而使吸 收系数增加,直接能带间隙减小。

从以上分析可知:通过化学浴法 A 和化学浴法 B 制备的 SnS 薄膜的直接禁带宽度比理想的 SnS 薄膜的直接禁带宽度 1.2~1.5eV 要稍大,这可能是由于薄膜中的晶粒尺寸、取向及薄膜中的应力、杂质等因素引起的。与计算得出的化学浴法 A 制备 SnS 薄膜样品的直接能带间隙相比,化学浴法 B 制备 SnS 薄膜样品

的直接能带间隙更接近理想的 SnS 薄膜的直接能带间隙,与太阳能电池材料的 最佳禁带宽度 1.5eV 有很好的匹配,能最大限度的利用太阳光能,得到最大的转 化效率,因而非常适合于作为太阳能电池中的光吸收层。



图 5-5 不同沉积温度下 SnS 薄膜的吸光度光谱



图 5-6 不同沉积温度下 SnS 薄膜的透射光谱


图 5-7 不同沉积温度下 SnS 薄膜的(ahv)<sup>2</sup> ~hv 关系图

### 5.3 本章小结

本章利用紫外-可见分光光度计分析化学浴法制备 SnS 薄膜过程中沉积时间 和温度对薄膜光学性能的影响。结果表明:随着沉积时间的延长,SnS 薄膜的直 接能带间隙从 1.9eV 减小到 1.7eV;随着沉积温度的升高,SnS 薄膜的直接能带 间隙从 1.6eV 减小 1.5eV。同计算得出的化学浴法 A 制备 SnS 薄膜样品的直接能 带间隙相比,化学浴法 B 制备 SnS 薄膜样品的直接能带间隙更接近理想的 SnS 薄膜的直接能带间隙,与太阳能电池材料的最佳禁带宽度 1.5eV 有很好的匹配, 因而非常适合作为太阳能电池中的光吸收层。

# 第六章 结 论

本文采用了直接沉淀法和均匀沉淀法制备了 SnS 纳米粉体,采用化学浴法 A、化学浴法 B 和连续离子反应法制备了 SnS 薄膜,运用 XRD、SEM、EDS 等 分析手段对所制备的样品进行了表征分析,通过 UV-VIS 对 SnS 薄膜样品的光学 性能进行了测试,得到以下结论:

以氯化亚锡为原料,硫化纳、硫代乙酰胺为沉淀剂,采用直接沉淀法和均匀 沉淀法制备了 SnS 纳米粉体。结果表明:两种方法得到的样品均为斜方晶体结 构的多晶 SnS 粉体;采用直接沉淀法合成的粉体粒径范围在 20-50nm,且粒度分 布十分均匀;采用均匀沉淀法合成的粉体粒径大小在 30nm 到 100nm 不等,粉体 中的 S 和 Sn 原子更接近化学计量比 1:1,品质更好。此外,还初步探讨了热处 理对两种方法制得的粉体结构性能的影响,实验证明在空气中 250℃下热处理改 变了 SnS 的结晶状态,400℃下热处理 SnS 完全转化为 SnO<sub>2</sub>。

以氯化亚锡、三乙醇胺、硫代乙酰胺、氨水为反应物,采用化学浴法A、化 学浴法B制备了 SnS 薄膜,得到了制备 SnS 薄膜的优化条件,实验结果可知化 学浴法制备过程中反应物三乙醇胺的浓度、溶液的pH值对反应有很重要的影响。 以氯化亚锡、硫化钠为反应物,采用连续离子反应法制备了 SnS 薄膜,获得的 优化工艺条件为:氯化亚锡的浓度是 0.2mol/L,硫化钠的浓度是 0.1mol/L;氯化 亚锡溶液的反应温度是 60℃,硫化钠溶液的反应温度是室温。此外,还从理论 上简要分析了化学浴法和连续离子反应法制备 SnS 薄膜过程中的反应机理。

采用 XRD、SEM 和 EDS 分析手段对所得 SnS 薄膜样品进行了表征,研究 了不同方法制备 SnS 薄膜的特点。结果表明:薄膜样品的 XRD 图谱与 JCPDS(39-0354)卡片相吻合,表明薄膜样品为 SnS; SEM 观察结果显示采用化学 浴法制备的 SnS 薄膜晶粒大小均匀,致密度高,无空洞,晶粒大小约为几十纳 米,较之连续离子反应法所得的薄膜样品的表面晶粒细小均匀,致密平整。此外, 还分析了 SILAR 法在相同 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度,不同 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 浓度下对沉积 SnS 薄膜的影响,可知保持阴离子前驱体溶液 Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 浓度不变,而适量增大阳离 子前驱体溶液 SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 的浓度,有利于改善薄膜样品品的品质。

68

最后,利用紫外-可见分光光度计测试 SnS 薄膜的吸光度光谱,对其光学性 能进行了研究。研究了化学浴法中不同工艺条件对 SnS 薄膜光学性能的影响, 同时计算了不同工艺条件下薄膜样品的直接能带间隙。结果表明:随着沉积时间 的延长,SnS 薄膜的直接能带间隙从 1.9eV 减小到 1.7eV;随着沉积温度的升高, SnS 薄膜的直接能带间隙从 1.6eV 减小 1.5eV。同计算得出的化学浴法 A 制备 SnS 薄膜样品的直接能带间隙相比,化学浴法 B 制备 SnS 薄膜样品的直接能带间隙 更接近理想的 SnS 薄膜的直接能带间隙,与太阳能电池材料的最佳禁带宽度 1.5eV 有很好的匹配,因而非常适合作为太阳能电池中的光吸收层。

### 参考文献

- [1] 周鑫发.光伏发展的动态与趋向.太阳能, 1997, (4): 6-7.
- [2] Meng Fanying, Cui rongqiang, Proceedings SPIE, Vol. 4086, 2000, 211-212.
- [3] M.A.Green, J.Zao, A.Wang, Solar Energy Materials and Solar Cells, 65(2001)9-16.
- [4] 陈庭金. 半导体光电. Vol.18, No.1, 1997.
- [5] P.K.Sharma, Kiran Jain, A.C.Rastogi, Current Applied Physics, 3(2003)199-204.
- [6] Vijayakumar, K.P., Solar Energy Materials and Solar Cells, 51(1998)47-54.
- [7] 封伟,韦玮,朱长纯.功能材料与器件学报,1998.004(003):156-160.
- [8] 李斌, 邱勇. 染料敏化纳米太阳能电池. 感光科学与光化学, 2000, 18(4):336-347.
- [9] Zhao J, Wang A, Green M A. JEEE 20<sup>#</sup>PVSC, 1990:333.
- [10] Stutzmann M.Phys Rev, 1985, B32:23.
- [11] Takahashi K, Yamada S, Unno T,Kuma S, Solar Energy Materials and Solar Cells, 50(1998)169-176.
- [12] Hermann, Allen M, Solar Energy Materials and Solar Cells, 52(1998)355-360.
- [13] F.Pfisterer, W.H.Bloss, Polycrystalline Thin Film Solar Cells, p.561.
- [14] 李素文,薄膜太阳能电池的研究. [硕士学位论文]. 合肥工业大学,2003,5-6.
- [15] Sekhar C.Ray, Malay K.Karanjai, Dhruba Das Gupta, Thin Solid Films, 350(1999)72-78.
- [16] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构. 第1版,北京: 科学出版社,2001.
- [17] 黄昆,韩汝琦. 固体物理. 北京: 高等教育出版社,1985: 325.
- [18] P.Ball, L.Garwin, Science at the Atomic Scale, Nature, 1992, 355, 761-766.
- [19] C.B.Merray, D.J.Norris, M,G.Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E=S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, J.Am.Chem.Soc.1993, 115, 8706-8715.

- [20] L.Brus, Squeezing Light from Sillicon, Nature, 1991, 351, 301-302.
- [21] M.H.Huang, S.Mao, H.Feick, H.Yan, Y.Wu, H.Kind, E.Weber, R.Russo, P.Yang, Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, Science, 2001, 292, 1897-1899.
- [22] 杨秀健,施朝淑,许小亮.纳米ZnO的研究及其进展.无机材料学报,2003, 18,1-10.
- [23] B.O' Regan, M.Gratzel, A Low-Cost, High Eficiency Solar Cell Based upon Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films, 1991, 353, 737-740.
- [24] R.Brringer, H.Gleiter, H.P.Klein, P.Marquit, Phys.Lett., 1984,102A, 365.
- [25] K.S.Suslick, S.B.Choe, A.A.Cichowlas, Nature, 1991, 353, 414.
- [26] C.Kaito, Y.Saito, K.Fujtia, J.Cryst. Growth., 1989, 94, 967.
- [27] R.Coustal, J.Chem.Phys., 1958,38,277.

?

- [28] G.Henshaw, I.P.Parkin, G.Shaw, J.Chem.Soe.Chem.Commun., 1996,1095.
- [29] G.Henshaw, I.P.Parkin, G.Shaw, J.Mater.Sci.Left., 1996,15,1741.
- [30] L.C.Roof, J.W.Kolis, Chem.Rev., 1993,93, 1037.
- [31] R.B.King, Encyclopedia of inorganic compounds. Wiley, Chichester, 1994, pp 4113.
- [32] R. J. Bandaranayake, GW. Wen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, C.M. Sorensen, Appl. Phys.Lett. 1995, 67, 831.
- [33] J.C. Fitzmaurice, A. Hector, I.P. Parkin, Main Group Met. Chem., 1994, 17, 537.
- [34] M. P. Pileni, Advance in Colloid and Interface Science, 1993, 46, 139.
- [35] M. Y Han, W. Huang, C. H. Chew, et al., J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 1884.
- [36] C. Petit, M. P. Pileni, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 2282.
- [37] E. W. Abel, D. A. Armitag, et al., J. Chem. Soc., 1964, 5584.
- [38] E. W. Abel, D. A. Armitage, et al., Adv. Organomet Chem., 1968, 14, 285.
- [39] A. Bensalem, D. M. Schleich, Mat. Res. Bull, 1988, 23, 857.
- [40] A. Bensalem, D. M. Schleich, Mat. Res. Bull., 1990, 25, 349.
- [41] G Chatzitheodorou, S. Fiechter, H. Tributsch, et al., Mater. Res. Bull., 1988, 23, 1261.
- [42] A. K. Verma, T. B. Rauckfuss, S. R. Wilson, Inorg. Chem., 1995, 34, 3072.

- [43] C. E. Johnson, D. C. Harris, C. B. Willingham, Chem. Mater., 1990, 2, 141.
- [44] K. Osaka, T. Yamamoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, 117.
- [45] K. Osaka, T. Yamamoto, Inorg. Chem., 1991, 30, 2328.
- [46] J.GBrennan, T. Siegrist, L. E. Brus, Chem. Mater., 1990, 2, 403.
- [47] K. Osakada, T. Yamamoto, Inorg. Chem, 1991, 30, 2328;(b)K. Osakada, T. Yamamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commum., 1987, 1117.
- [48] J.W. S. Rees, G Krauter, J. Mater. Res., 1996, 11, 3005.
- [49] M. Abboudi, A. Mosset, J. Solid State Chem., 1994, 109, 70.
- [50] R. D. Pike, K. Dwight, A. Wold, et al., Thin Solid State Films, 1993, 5, 26.
- [51] J. D. Passareti, R. B. Kamer, R. Kershaw, A. Wold, Inorg. Chem., 1981, 20, 501.
- [52] J. D. Passareti, K. Dwight, A. Coold, W. Croft, J. Chiamelli, Inorg. Chem., 1981, 20, 2631.
- [53] S. Dey, V. K. Jain, S. Chaudhury, et al., J Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, (5), 723.
- [54] J. Belloni, M. O. Delcourt, Noun J Chim., 1982, 6, 507.
- [55] J. L. Marignier, J. Belloni, M. O. Delcourt, et al., Nature, 1985, 317, 344.
- [56] A. Henglein, Tausch-Treml, J Colloid Interface Sci\_ 1981, 80, 84.
- [57] G Mills, A. Henglein, Radial. Phys. Chem., 1985, 26, 385.
- [58] S. Mosseri, A. Henglein, E. Janata, J. Phys. Chem., 1989, 93, 6791.
- [59] J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, et al., Chem. Phys. Lea., 1992, 191, 351.
- [60] M. Michaelis, A. Henglein, J. Phys. Chem., 1992, 96, 4719.
- [61] B. G Ershov, A. Henglein, J. Phys. Chem, 1993, 97, 3434.
- [62] 倪永红. 中国科学技术大学博士论文, 2001, 合肥.
- [63] Y. Yin, X. Xu, X. Ge, et al., Chem. Commun., 1998, 1641.
- [64] Y. Me, Z. P. Qiao, Y. T. Qian, et al., Adv. Maier, 1999, 11, 1512.
- [65] Z. P. Qiac, Y. Me, J. X. Huang, et al., Radial. Phys. Chem., 2000, 58, 287.
- [66] Z. P. Qiao, Y. Me, Y. J. Zhu, et al., J. Mater. Chem., 1999, 9, 1001.
- [67] O. Palchik, R. Kerner, A. Gedanken, et al, J. Mater. Chem., 2001, 11, 874.
- [68] J. Zhu, O. Palchik, S.GChen, A. Gedanken, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 7344.
- [69] D. Routkevitch, T, Bigioni, M. Moskovits, J.M. Xu, J. Phys. Chem., 1996, 100,

14037.

- [70] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, et al. Electrochemical deposition of SnS thin films[J]. Thin Solid Films, 2000, 361-362:98-101.
- [71] O Savadogo. Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 52:361-388.
- [72] 郑昌琼编. 简明材料词典. 科学出版社, 2002: 245.
- [73] 陈寿椿编. 重要无机化学反应. 上海科学技术出版社, 1982:187-210.
- [74] Haas C, Corbey M G.J.Phys. Solids, 1961, 200, 197.
- [75] Parenteau M, Corlone C, Phys. Rev. B, 1990, 41, 5227.
- [76] 王新强,等. Zn0薄膜的研究进展[J]. 半导体光电, 2000, 21, 233-237.
- [77] 叶志镇,等. Zn0薄膜P型掺杂的研究进展[J].无机材料学报,2003,18,11-18.
- [78] P.M. Nikolic, D.M. Todonovic. J.Phys. C Solid State Phys, 1986, 20, 39.
- [79] Valiukolic G, Guseinova Da, Krivaite G etal. Phys. Status Solidib, 1990, 135, 299.
- [80] 杨邦朝,王文生. 薄膜物理与技术. 成都: 电子科技大学出版, 2002. 17-35.
- [81] 邸英浩,曹晓明.真空镀膜技术的现状及进展.金属材料的开发与应用,2004(5): 45-48.
- [82] 李蓉瓶, 荣利霞. 真空蒸发制备Cd(Se,S)薄膜及其光学性能研究. 2005, 24(3): 219-221.
- [83] 吴森,胡明,张之圣,等.真空蒸发法制各氧化钒薄膜的研究.硅酸盐通报,2005(1):17-20.
- [84] B.Johnson, H.Jones, B.S.Latham, et al. Optimization of photoconductivity in vacuum-evaporated tin sulfide thin films. Semicon.Sci. Technol, 1999(14):501-507.
- [85] A.Abou Sham, H.M.Zeyada. Electronic dielectric constants of thermally evaporated SnS thin films. Optical Material, 2003(24):555-561.
- [86] M.M.Ei\_Nahass, H.M.Zeyada, M.S.Aziz, et al. Optical properties of thermally evaporated SnS thin films. Optical Material, 2002(20):159-170.
- [87] A.Tanusevski, D.Poehnan. Optical and photoconductive properties of SnS thin

films prepared by electron beam evaporation. Solar Energy Material&Solar cells, 2003(80):297-303.

- [88] K. T.Ramakrishna Reddy. Formation of polycrystalline SnS layers by a two-step process. Thinsolidfilms, 403-404, 2002:116-119.
- [89] 田敬民. ESP工艺制备SnO<sub>2</sub>-MnO薄膜的氢敏特性. 材料研究学报, 1996, 10(2): 176-179.
- [90] S.Lopez, A.Ortiz. Spray pyrolysis deposition of Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> thin films. Semicon.Sci.Technol. 1994 (9):2130-2133.
- [91] N.Koteşwara Reddy, K.T.Ramakrishna Reddy. Growth of polocrystalline SnS films by spray pyrolysis. Thin Solid Films, 1998 (325):4-6.
- [92] K.T.Ramakrishna Reddy, P.Purandar Reddy, R.W.Miles, et al. Investigations on SnS films deposited by pyrolysis. Optical Material, 2001(17):295-298.
- [93] N.Koteswara Reddy, K.T.Ramakrishna Reddy. Electrical properties of spray pyrolysis tin sulfide films. Solid-state Electronics, 2005 (49):902-906.
- [94] N.Koteswara Reddy, K.T.Ramakrishna Reddy. SnS films for photovoltaic applications: physical investigations on sprayed Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>. Physica B, 2005 (368):25-31.
- [95] N.Koteswara Reddy, K.T.Ramakrishna Reddy. Optical behaviour of sprayed tin sulphide thin films. Material Research Bulletin, 2005 (41):414-422.
- [96] P.PRAMANIK. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHENMICALLY DEPOSITED TIN(II) SULPHIDE THIN FILMS[J]. Thin Solide Films, 1987, 150:269-276.
- [97] M.T.S.Nair, P.K.Nair. Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films[J]. Semicond. Sci. Technol, 1991, 6:132-134.
- [98] Zulkarnain Zainal, Mohd Zobir Hussein, Arniza Ghazali. Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution. Solar Energy Material&Solar Cells, 1996(40):347-357.
- [99] Aeniza Ghazali, Zulkarnain Zainal, Mohd Zobir Hussein, et al. Cathodic electrodeposition of SnS in the predence of EDTA in aqueous media. Solar Energy Material&Solar Cells 1998 (55):237-249.

- [100] 杜金会,于振瑞,张加友,等.电沉积法制备SnS薄膜.光电子·激光,2002 13(9): 889-892.
- [101] Louise. S. Price, Thomas G. Hibbert, Kieran C Molloy, et al. Atmospheric pressure CVD of SnS and SnS<sub>2</sub> on glass[J]. Chem. Vap. Deposition, 1998, 4:222-225.
- [102] M. Ristov, G. Sinadinovski, M. Mitreski, et al. Photovoltaic cells based on chemically deposited p-type SnS[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 69:17-24.
- [103] Y.F.Nicolau. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process[J]. Applications of Surface Science, 1985, 22/23:1061-1074.
- [104] 靳正国,刘晓新,步绍静,等. SILAR法制备无机化合物薄膜[J]. 材料导报, 2003, 17(3): 66-68.
- [105] 刘晓新,靳正国,步绍静,等.CdS薄膜的SILAR法制备与表征[J].无机材 料学报,2004,19(3):691-695.
- [106] 刘晓新,靳正国,步绍静,等.连续离子层吸附反应法制备(Zn, Cd)S薄膜 及其性能[J]. 硅酸盐学报,2004,32(7):837-841.
- [107] AN C H, TANG K B, JIN Y, et al. Shaped-selected synthesis of nanocrystalline SnS in different alkaline media [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252: 581-586.
- [108] Yingkailiu, Dedong Hou, Guanghou wang. Synthesis and characterization of SnS Nanowires in Cety Trimethyl Ammonium Bromide(CTAB) Aqueous Solution[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 379: 67.
- [109] Di Chen, Guozhen Shen, Kaibin Tang, et al. Microwave-assisted Polyol Synthesis of Nanoscale SnS<sub>x</sub> (x=1, 2) Flake[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 260:469.
- [110] 宗祥福, 李川. 电子材料实验. 复旦大学出版社, 2004: 1-16.
- [111] 伊藤征司郎. 超微粒子的调制方法[J]. 粉体与工业(特辑), 超微粒子的 应用与其生成法的实际. 1987: 29.

- [112] L.C.Brian, L, K. Vladimir, J.O.Charles, Chem.Rev, 2004, 104, 3893.
- [113] P.O,Brien' J. Mcaleese. Developing an Understanding of the Processes Controlling the Chemical Bath Deposition of ZnS and CdS. J. Mater, Chem. 1998 (8):2309-2314.
- [114] P.PRAMANIK, PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHENMICALLY DEPOSITED TIN (II) SULPHIDE TEIN FILMS. Thin Solide Films 150, 1987:269-276.
- [115] 胡英. 物理化学(下). 北京: 高等教育出版社, 1999: 339-347.
- [116] 任建新主编.物理清洗.化学工业出版社,2000,1,327-329.
- [117] 严宣申,王长富.水溶液中的离子平衡与化学反应[M].北京:高等教育出版社,1993:56.
- [118] S. Lindroos, Y. Charreire, D. Bonnin, et al. Growth and characterization of zinc sulfide thin films deposited by the successive ionic layer adsorption and reaction(SILAR)method using complexed zinc ions as the cation precursor[J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33:453-459.

## 致 谢

首先感谢导师卢建树教授在我读硕士期间对我从学习和生活上的关心和帮助。从论文的选题、实验方案的确定和实验的开展等过程都离不开卢老师的悉心 指导。恩师渊博的知识,严谨的治学作风和求实的态度都给我以很大的启发,将 使我在以后的工作中终生受益。

在课题研究过程中,得到了多位老师的帮助,在这里要特别感谢盛嘉伟老师, 郑遗凡老师,霍超老师,曹华珍老师,胡宝祥老师,骆燕老师给予我在实验过程 及测试分析方面的指导和帮助。

在硕士学习阶段,本实验室的师兄弟们与我一起渡过了令人难忘的三年。特别感谢同门硕士韩晶、王力、姚远、王坚青、冯燕、陆青松和施万玉在生活和学 习过程中给予的很多帮助;还有我的好友李业峰、万竞、唐辉、蔡伟乐、游离顺 等,和你们的三年生活是愉快的三年,我将终身难忘!

最后感谢我的父母,在我人生的历程中,无不充满着他们给予的巨大的支持 和无微不至的关怀。

衷心感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩评审的专家和教授!

#### 吴敏

#### 二零零八年四月 于杭州

77

# 攻读硕士期间发表的论文

1. 吴敏,卢建树,姚远。 均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体。第六届中国功能材 料及其应用学术会议论文集《功能材料》2007 年增刊(已录用)

2. 吴敏, 卢建树, 姚远。 沉淀法制备 SnS 纳米粉体。材料科学与工程学报(已录用)

3. 韩晶,卢建树,吴敏。空调铝箔非常规电解砂化的研究。轻工机械(已录用)
4. 姚远,卢建树,吴敏。湿氮气法低碳钢发黑方法及性能研究。腐蚀与防护(已录用)