

沉积时间对汽车 PbS 薄膜结构和光学特性的影响

倪晋尚

(常州工程职业技术学院,常州 213164)

摘 要 以化学浴沉积法在普通载玻片上沉积不同时间得到汽车 PbS 薄膜,分析了样品的结构、微观形貌、光学性能。结果表明:沉积时间对汽车 PbS 晶体的完善程度有很大的影响,扫描电镜结果显示汽车 PbS 薄膜具有颗粒状-四面体-立方-八面体的转变过程;随着沉积时间增加,纳米晶粒之间相互聚集,呈现相互镶嵌形貌;汽车 PbS 薄膜的表面粗糙度随着沉积时间增加而增加,所有的样品均显示较低的透射率,其禁带宽度 E_g 从 0.53eV 减小到 0.39eV,为改善和提高纳米汽车 PbS 太阳能电池性能提供重要的参考。

关键词 化学浴沉积,汽车 PbS 薄膜,微观形貌,光学性能

Influence of deposition time on structure and optical property of automobile PbS thin film

Ni Jinshang

(Changzhou Institute of Engineering Technology,Changzhou 213164)

Abstract The automobile PbS thin films grown on glass substrates at various deposition times by CBD method, the structural, micro morphology and optical properties of films were investigated. The results showed that the deposition times had a great effect on the perfection degree of crystals, scanning electron microscopy (SEM) images showed the transition of granular-tetrahedron-cubic-octahedral. With the increasing of deposition time, the nano grain was gather together, which presented inset surface morphology. The surface roughness of films increased with deposition time. All the sample had a low transmission, the decrease in band gap values E_g from 0.53 to 0.39eV, which can provide important reference for improve and enhance the performance of nanometer automobile PbS solar cells.

Key words chemical bath deposition, automobile PbS thin film, micro morphology, optical property

半导体纳米材料由于其独特的光电特性引起研究者广泛关注,PbS 纳米晶是一种重要的 IV—VI 族半导体材料,在室温下具有较小的直接带隙 0.41eV。由于其光学吸收和辐射红外-近红外区域,在太阳能吸收装置、光电摄影、 Pb^{2+} -选择传感器、红外线探测器等光学器件方面有着重要应用^[1-4]。随着智能环保汽车不断受到国内外政府及学者的广泛关注,新型汽车材料及结构得到较为深入的研究,尤其是电动汽车的相关结构及材料。纳米汽车 PbS 作为新型电动汽车蓄电池制作的材料,在未来可能成为太阳能汽车及电动汽车电池的组成材料,值得研究者对其进行研究。

汽车 PbS 薄膜的制备方法有很多,如化学气相沉积(CVD)^[5]、水热法、连续离子层吸附法(SILAR)^[6]、化学浴沉积法(CBD)^[7]等。CBD 技术

的优点在于制备简单、成本低、可控性强、可大面积沉积。本研究考察了沉积时间对汽车 PbS 薄膜结构和光学特性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

三水醋酸铅 $[(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O]$,分析纯;硫脲 $[(NH_2)_2CS]$,分析纯;柠檬酸三钠 $(Na_3C_6H_5O_7)$,分析纯;氢氧化钠(NaOH,分析纯);无水乙醇(C_2H_5O ,分析纯);去离子水,实验室自制。

1.2 汽车 PbS 薄膜的制备

首先将商用普通玻片分别在稀 HNO_3 、去离子水、无水乙醇中超声 15min,烘干待用。其次将 0.08mol/L 三水醋酸铅和 0.8mol/L 柠檬酸三钠置

基金项目:中国职业技术教育学会第四届理事会科研规划项目(201610Y03);2015 年常州工程职业技术学院院级教育教学改革研究课题(ZY6101016);常州工程职业技术学院高职一体化课程体系构建实践与研究课题(CDGZ2015033);江苏省金管家电维修现代学徒制人才培养试点研究课题(CDGZ2018039)

作者简介:倪晋尚(1979-),男,硕士,讲师,主要从事汽车及汽车材料研究。

于 100mL 烧杯里搅拌均匀,溶液出现浑浊乳白色,加入 0.8mol/L NaOH 溶液,调节 pH=12,溶液变得均一透明,再加入 0.4mol/L $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$,恒温搅拌均匀,加入 2mL 无水乙醇。最后将普通玻片斜放在烧杯壁,靠烧杯壁里的一面为生长面,将其在室温下沉积 10、30、50、70 和 90min,最后用蒸馏水清洗 3 次,在室温下干燥,薄膜均匀,基板如镜面,储存于培养皿待检测。不同沉积时间下所得样品分别记做 PbS-10、PbS-30、PbS-50、PbS-70 和 PbS-90。

1.3 分析与测试

采用台阶仪 (AMBIOS, XP-2 型,美国 Ambios 公司)测量薄膜的厚度,分区检测 5 次,取其平均值;采用 X 射线衍射仪 (XRD, DX-2500 型,美国伊诺斯公司)对样品进行物相分析;采用扫描电子显微镜 (SEM, Fei Quanta 200 型,美国 FEI 公司)进行样品形貌分析;采用原子力显微镜 (AFM, CSPM4000 型,广州市本原纳米仪器公司)观察样品的表面结构 (二维及三维)和粗糙度,其中检测过程采用接触式检测;采用紫外可见分光光度计 (UV-Vis, Shimadzu 2550 型,日本岛津公司)检测薄膜的透射率,扫描步长 0.5nm,波长范围 500~4000nm。

2 结果与讨论

采用醋酸铅作为铅源,加入柠檬酸三钠与铅离子络合,配制成铅离子络合物溶液,然后加入 NaOH 调节溶液 pH,搅拌溶液至均匀状态,进而加入硫脲提供硫源,硫脲水解成氰胺 (NC-NH_2),氰胺在水性介质中不稳定催化作用下易转换成尿素 [$\text{OC}-(\text{NH}_2)_2$],释放出 S^{2-} 在溶液中,在溶液中沉积所形成的薄膜主要是先在玻璃基板上形成一个成核相 $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$,然后再与 S^{2-} 反应生成纳米汽车 PbS^[8]。

2.1 薄膜厚度分析

沉积时间对汽车 PbS 薄膜厚度的影响见图 1。由图可知,随着沉积时间从 10min 到 90min,汽车 PbS 薄膜厚度从 330nm 增加到 1.98 μm 。当沉积时

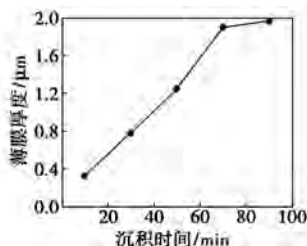


图 1 沉积时间对汽车 PbS 薄膜厚度的影响

间为 70min 时,薄膜的厚度接近 2 μm ,继续增加沉积时间到 90min,薄膜厚度的增加变缓,这可能是在 70min 后溶液中的反应物质已经临近饱和度,反应的活性物质不充足造成的。

2.2 XRD 分析

PbS-10、PbS-30、PbS-50、PbS-70 和 PbS-90 的 XRD 谱图见图 2。由图可知,沉积时间在 10~90min 范围均可得到 PbS 相,出现了 9 个衍射峰,其中与立方结构汽车 PbS 的标准卡片 (JCPDS file NO:65-0241)对比发现,峰位置与峰的相对强度几乎完全吻合,没有出现其他杂峰,且在 $2\theta=25.975^\circ$ 、 30.081° 和 43.061° 的衍射峰分别对应于立方相汽车 PbS 的 (111)、(200)和 (220)晶面,说明采用化学水浴法制备的汽车 PbS 薄膜样品结晶良好。另外,随着沉积时间的延长,衍射峰的强度逐渐提高,但沉积时间为 70min 以后,即使沉积时间继续延长,但衍射峰的强度基本保持不变,与图 1 结果一致。

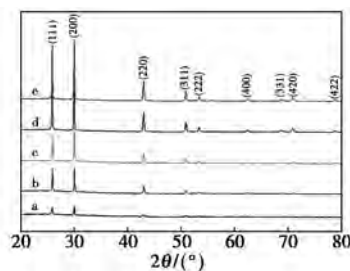


图 2 PbS-10(a)、PbS-30(b)、PbS-50(c)、PbS-70(d)和 PbS-90(e)的 XRD 谱图

2.3 汽车 PbS 薄膜的形貌分析

PbS-10、PbS-30、PbS-50、PbS-70 和 PbS-90 的 SEM 图见图 3。由图可知,汽车 PbS 薄膜的微观由立方结构的四面体生长为八面体,最后随着晶粒的增多,晶粒之间相互交错。众所周知,晶体的生长主要经历 3 个阶段:成核、生长、聚集。在最初阶段,成核时形成颗粒状的种子。在汽车 PbS 晶体中, (111)晶面的固有表面能高于 (200)晶面,因此在低温条件下 (27°C)聚集的种子在 (111)的八个等价面快速生长导致形成了立方结构的纳米晶。在低温条件下,柠檬酸三钠与 (111)晶面之间的相互作用力较弱,因此对汽车 PbS 纳米晶表面能的影响几乎可以忽视,随着沉积时间的延长,这种作用力会大大的增加,它会有效降低 (111)晶面的表面能,从而 (111)晶面生长速率降低,促使 (200)晶面的生长。(111)晶面与 (200)晶面的生长速率不同,最终导致汽车 PbS 纳米晶形成立方-八面体结构,沉积时间继续延长,汽车 PbS 纳米晶增多,立方-八面体的纳米晶相互聚

集,在沉积时间为 70min 时,晶粒之间相互交错聚集,表明此时汽车 PbS 成膜性良好。

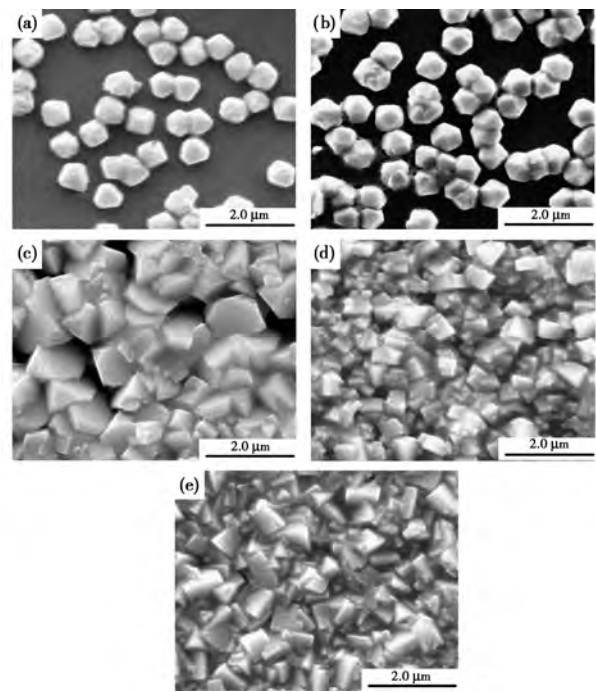


图 3 PbS-10(a)、PbS-30(b)、PbS-50(c)、PbS-70(d)和 PbS-90(e)的 SEM 图

为了进一步了解汽车 PbS 薄膜的结构、晶粒尺寸及薄膜的表面粗糙度,对 PbS-70 和 PbS-90 进行 AFM 分析,结果见图 4。由图可知,PbS-70 和 PbS-90 都可以观察到颗粒之间的镶嵌。

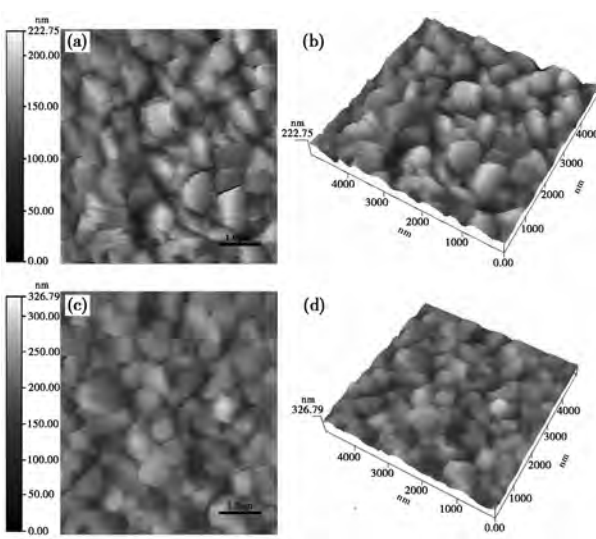


图 4 PbS-70 和 PbS-90 的 AFM 图
[(a)2D PbS-70;(b)3D PbS-70;(c)2D PbS-90;(d)3D PbS-90]

经软件分析计算,PbS-70 的平均高度、薄膜的平均粗糙度(Ra)及粗糙度的均方根(RMS)数据见表 1。由表可知,PbS-70 的平均高度、Ra(20.7)及 RMS(26.0)均小于 PbS-90(23.2 和 29.1),说明反

应时间为 70min 时薄膜的表面相对平整。

表 1 PbS-70 和 PbS-90 的平均高度、Ra 及 RMS 数据

样品	平均高度/nm	Ra/nm	RMS/nm
PbS-70	105.5	20.7	26.0
PbS-90	120.3	23.2	29.1

2.4 PbS 薄膜的光学性能分析

PbS-10、PbS-30、PbS-50、PbS-70 和 PbS-90 的 UV-Vis 谱图见图 5。由图可知,透射率随着沉积时间的延长而增加。因为随着沉积时间的延长,汽车 PbS 薄膜的结晶趋于完善,内部缺陷减少,薄膜表面粗糙度降低,从而引起透射率的增加。所有的样品在 2000~3600nm 区域有一个吸收限,这个吸收限对应于汽车 PbS 的特征吸收峰,紫外反射曲线中的水平部分外延线与吸收限急剧变化部分的外延线存在一个交点,可以用交点对应的波长来估算材料的吸收带^[9],PbS 薄膜的光带隙能量(E_g)可用式 1 计算^[10]:

$$E_g = h\nu/\lambda_g \tag{1}$$

式中, h 为普朗克常量; ν 是频率,Hz; λ_g 为吸收带,nm; E_g 为光带隙能量,eV。

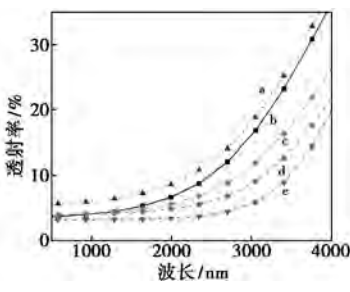


图 5 PbS-10(a)、PbS-30(b)、PbS-50(c)、PbS-70(d)和 PbS-90(e)的 UV-Vis 谱图

由式 1 计算可知,PbS-10、PbS-30、PbS-50、PbS-70 和 PbS-90 的 E_g 分别为 0.53、0.50、0.49、0.43 和 0.39eV。PbS-10、PbS-30 和 PbS-50 的光带隙能量略大于汽车 PbS 本体材料(0.41eV),随着沉积时间的增加,汽车 PbS 薄膜的光带隙能量呈逐渐减小趋势,结合前面随着沉积时间的增加,薄膜厚度不断增加,薄膜厚度增加使得在能量的局域态密度增加导致其光带隙能量呈现减小趋势^[11]。

3 结论

采用化学浴法沉积汽车 PbS 薄膜,研究了沉积时间对汽车 PbS 薄膜的结构、微观形貌、表面粗糙度和光学特性的影响。在 XRD 谱图显示 PbS 纳米

晶具有面心立方结构。随着沉积时间的延长,汽车 PbS 薄膜在 $2\theta=25.975^\circ$ 、 30.081° 和 43.061° 处的峰强明显增加,沉积时间增加到 70min 后,峰强基本不变。汽车 PbS 薄膜的表面粗糙度随着时间的增加而增加,Ra 及 RMS 的值为 20.7、26 和 23.2、29.1 分别对应沉积时间为 70min 和 90min 时所制样品。汽车 PbS 薄膜的透射率随着沉积时间的延长而减小,其带隙值逐渐较小,趋近于汽车 PbS 本体材料(0.41eV)。因此,沉积时间的不同会影响 PbS 薄膜的厚度、结晶完善程度、微观形貌和表面粗糙度,进而影响其光学特性。

参考文献

- [1] Seghaier S, Kamoun 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(1): 71-80.
- [2] Wang S, Pan A, Yin H, et al. Synthesis of PbS microcrystals via a hydrothermal process[J]. Materials Letters, 2006, 60(9): 1242-1246.
- [3] Wu W, He Y, Wu Y, et al. Self-template synthesis of PbS nanodendrites and its photocatalytic performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(38): 9356-9362.
- [4] Garcia-Valenzuela J A, Baez-Gaxiola M R, Sotelo-Lerma M. Chemical bath deposition of PbS thin films on float glass substrates using a $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NaOH-(NH}_2)_2\text{CS-N}$

($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ definite aqueous system and their structural, optical, and electrical/photoelectrical characterization[J]. Thin Solid Films, 2013, 534: 126-131.

- [5] Akhtar J, Afzaal M, Vincent M A, et al. Low temperature CVD growth of PbS films on plastic substrates[J]. Chemical Communications, 2011, 47(7): 1991-1993.
- [6] Preetha K C, Murali K V, Ragina A J, et al. Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(1): 53-59.
- [7] Abbas M M, Shehab A A M, Al-Samuraee A K, et al. Effect of deposition time on the optical characteristics of chemically deposited nanostructure PbS thin films[J]. Energy Procedia, 2011, 6: 241-250.
- [8] Pawar S B, Shaikh J S, Devan R S, et al. Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(5): 1869-1875.
- [9] Jing L, Xu Z, Sun X, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles[J]. Applied Surface Science, 2001, 180(3): 308-314.
- [10] Wang J, Fan X M, Tian K, et al. Largely improved photocatalytic properties of Ag/tetrapod-like ZnO nanocompounds prepared with different PEG contents[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7763-7770.
- [11] Junhong J, Shengfu J, Wei Y, et al. Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nano-crystalline[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(8): 1566-1574.

收稿日期: 2017-05-23

(上接第 74 页)

参考文献

- [1] 黎小平, 张小平, 王红伟. 碳纤维的发展及其应用现状[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(5): 24-30.
- [2] Yusof N, Ismail A F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: a review[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2012, 93(1): 1-13.
- [3] 沈曾民, 迟伟东, 张学军, 等. 高模量碳纤维的现状与发展(2)[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(5): 16-24.
- [4] 康鲁浩, 王成国, 井敏, 等. 碳纤维用聚丙烯腈合成工艺研究进展[J]. 能源化工, 2015, 36(1): 67-72.
- [5] 徐樑华. 高性能 PAN 基碳纤维国产化进展及发展趋势[J]. 中国材料进展, 2012, 31(10): 7-13.
- [6] 常维璞, 沈曾民, 王理, 等. 高模量碳纤维的研制[J]. 新型碳材料, 1998(1): 28-33.
- [7] 韩赞. PAN 基碳纤维的制备与表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [8] Ozbek S, Isaac D H. Carbon fiber processing: effects of hot stretching on mechanical properties[J]. Materials & Manufacturing Processes, 2007, 9(2): 199-219.

- [9] Li D, Lu C, Wu G, et al. Structural evolution during the graphitization of polyacrylonitrile-based carbon fiber as revealed by small-angle X-ray scattering[J]. Journal of Applied Crystallography, 2014, 47(6): 1809-1818.
- [10] 张新, 马雷, 李常清, 等. PAN 基碳纤维微结构特征的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(5): 57-60.
- [11] Hao X, Lu Y, Zhao W, et al. The effect of heat treatment temperature and time on the microstructure and mechanical properties of PAN-based carbon fibers[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(2): 794-804.
- [12] Antunes E F, Lobo A O, Corat E J, et al. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation[J]. Carbon, 2006, 44(11): 2202-2211.
- [13] 贺福. 用拉曼光谱研究碳纤维的结构[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6): 20-25.
- [14] 李东风, 王浩静, 王心葵. PAN 基碳纤维在石墨化过程中的拉曼光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(11): 2249-2253.
- [15] 韩赞, 张学军, 田艳红, 等. 石墨化温度对 PAN 基高模量碳纤维微观结构的影响[J]. 化工进展, 2011, 30(8): 1805-1808.

收稿日期: 2017-06-03

修稿日期: 2018-06-04