

纳米 In_2S_3 制备研究进展

叶明富^{1,2,3} 王苗苗¹ 牛文杰¹ 陈丙才¹ 陈国昌¹ 孔祥荣⁴

(1.安徽工业大学化学与化工学院,和县化工产业发展研究院,马鞍山 243002;

2.纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心,武汉 430074;

3.安徽工大化工科技有限公司,马鞍山 243002;4.北京建筑材料科学研究总院有限公司,北京 100141)

摘 要 硫化铟(In_2S_3)是一种重要的半导体材料,具有良好的导电性能、光学性能、声学性能及电子性能等,在纳米材料、微电子和太阳能领域有广阔的发展前景。 In_2S_3 纳米材料的制备方法主要有水热合成法、溶剂热合成法、喷雾热解法和超声法等,未来应注重开发低成本、高性能、环保绿色的合成方法。

关键词 In_2S_3 , 纳米材料, 溶剂热合成法, 喷雾热解法

Research progress in the preparation of In_2S_3 nanomaterial

Ye Mingfu^{1,2,3} Wang Miaomiao¹ Niu Wenjie¹ Chen Bingcai¹

Chen Guochang¹ Kong Xiangrong⁴

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hexian Development Institute of Chemical

Industry, Anhui University of Technology, Maanshan 243002; 2.Engineering Research Center

of Nano-Geo Materials of Ministry of Education, Wuhan 430074; 3.Anhui Gongda

Chemical Technology Co., Ltd., Maanshan 243002; 4.Beijing Building Materials Sciences

Research Academy Co., Ltd., Beijing 100041)

Abstract Indium sulfide (In_2S_3), as an important semiconductor material, possesses excellent conductivity, optical, acoustic and electronic properties, which makes it have a wide range of potential applications in nanomaterials, microelectronics and solar energy fields. The preparation methods of In_2S_3 nanomaterials, including hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis, spray pyrolysis method, ultrasonic method and so on were reviewed. And the development trend and prospects of the preparation of nano In_2S_3 were also proposed.

Key words indium sulfide(In_2S_3), nanomaterial, solvothermal synthesis, spray pyrolysis method

纳米材料以其不同于普通体相材料的特殊性质、广阔的应用前景和巨大的发展潜力引起世界各国的广泛关注。目前,一系列的纳米材料已经被制备出来,并在能源和环保等很多领域发挥着重要的作用^[1]。硫化铟是一种重要的 III-VI 族中等带隙宽度的半导体材料,存在 InS 和 In_2S_3 两种形式,其中 In_2S_3 是禁带宽度在 2.00~2.20eV 之间的直接带隙半导体材料,具有 3 种不同的缺陷结构,分别为 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (缺陷立方结构)、 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (立方或四方的缺陷尖晶石结构)和 $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (高温层状六方结构)。硫化铟纳米材料具有良好的导电性能、光学性能、声学

性能及电子性能等,在催化、微电子和太阳能等领域有广阔的发展前景。 In_2S_3 在常温下能稳定存在,不溶于水和稀酸,但具有较强的吸湿能力,易挥发,在 225℃下会氧化生成 InS 。此外, In_2S_3 易与其他金属硫化物生成复合物,还可以作为催化剂,且可以代替有毒的 CdS 作为太阳能电池缓冲层材料^[2-5]。目前,人们已经成功运用水热法、溶剂热法、喷雾热解法和超声法等制备了多种不同形貌的 In_2S_3 纳米材料。

1 水热合成法

水热合成法是合成无机材料的一种常用方法,

基金项目:安徽省自然科学基金项目(1608085QF156);安徽省大学生创新创业训练计划(201610360158,201610360159);纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心开放基金(NGM2019KF028)

作者简介:叶明富(1982-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为材料化学。

在纳米材料、生物材料和杂化材料的合成方面有着广泛的应用。水热法一般以水为溶剂,主要生产装置为高压釜。水热法能提供高温高压的反应条件,可以有效地控制反应温度,操作简单,对原料要求低,合成的产物纯度高、分散性好、晶型好且具有较高的可控制性,是合成新型功能材料的有效方法。

覃利琴等^[6]以 In_2O_3 、 HCl 和硫脲作原料,不使用任何模板,用水热法合成了由 In_2S_3 纳米片和 In_2S_3 纳米颗粒组成的微球。经表征分析可知,当温度升高时,组成微球的纳米颗粒变大,微球直径也随之增大,产物的荧光发光强度随之变小。Zhao 等^[7]以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 L -半胱氨酸为原料,以十二硫醇为模板,采用十二硫醇辅助水热法合成了 In_2S_3 空心多孔纳米片。首先将 0.4g 十二硫醇分别加入到 20、30、20mL 蒸馏水中超声分散 20min,再将含 1.4mmol InCl_3 的溶液倒入上述十二硫醇溶液中并超声处理 20min,将所得混合液与含 1.4mmol L -半胱氨酸溶液超声混合后转移到 80mL 具有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 180°C 下反应 12h 得到纳米 In_2S_3 空心微球。Deng 等^[8]以氧化铟锡(ITO)和硫脲为原料,以 L -半胱氨酸和谷胱甘肽(GSH)为结构导向剂,采用水热法成功制备了八面体结构 In_2S_3 纳米薄膜,实验表明产物结构形态主要受结构导向物的影响。Zhang 等^[9]以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲为原料,以酒石酸为辅助剂,采用水热法制备出了 In_2S_3 纳米薄膜。经表征可知,产物为高度交叉的楔形 In_2S_3 纳米薄膜。通过改变实验条件,如反应时间、酒石酸浓度、反应温度、前驱体浓度比等,可制得不同形貌、厚度的 In_2S_3 纳米薄膜。Jiang 等^[10]以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 L -半胱氨酸为原料,采用水热法合成了三维菊花状 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米微球。首先将 1mmol $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 2.5mmol L -半胱氨酸溶解到 50mL 水中,然后用硝酸把溶液的 pH 调至 3,将混合物转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 140°C 下反应 24h 即可得到产物。他们还研究了不同的实验条件对产物形貌的影响,结果表明,反应温度、硫源和溶剂都是影响产物形貌的重要因素。

2 溶剂热合成法

溶剂热合成法是对水热法的发展,所用溶剂通常是有机溶剂或有机溶剂与水的混合物。该法反应过程简单且易于控制,能够在较低的温度下进行。基于以上特点,溶剂热合成法在纳米材料合成方面具有越来越重要的地位。然而,由于有机溶剂的使

用,反应成本增加和环境污染问题也随之出现。

Naik 等^[11]以铜片、硫脲和硝酸为原料,采用微波溶剂热法合成了四方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米花。实验先将铜片溶于硝酸溶液中,再加入过量的硫脲,混合后转入反应釜中。反应以水和甲醇的混合溶剂为介质,在 10 个标准大气压和不同的微波功率下进行。当功率为 400W 时,反应不超过 15min 即获得了产物。Liu 等^[12]以十二烷基硫醇($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$)和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以吡啶为溶剂,采用溶剂热法合成了 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米晶体。经表征可知,该产物为外径 10~20nm、壁厚约 2nm、长达 $1\mu\text{m}$ 的 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米管;光催化实验表明,该纳米管对罗丹明 B 具有很高的光催化活性。Liu 等^[13]以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为铟源,以硫代水杨酸(TSA)和 CS_2 为双硫源,采用溶剂热法合成了花状立方 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 微球。首先将 1mmol $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 2mmol TSA 粉末分别溶解在 20mL 无水乙醇中;搅拌条件下将 TSA 溶液依次加入到氯化铟溶液中,然后加入 2mL CS_2 溶液;再将混合溶液转移到 50mL 反应釜中,在 180°C 下反应 8h 后冷却至室温,洗涤、真空干燥后得到橙红色沉淀。经表征可知,该橙红色产物为花状立方 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 微球。刘国栋等^[14]以乙酰丙酮铟和十二硫醇为原料,采用溶剂热法合成了四方相 In_2S_3 纳米棒。该实验过程中,乙酰丙酮铟首先分解成氧化铟,然后氧化铟和十二硫醇在 240°C 下反应 24h 后,成功制备出了 In_2S_3 纳米棒。Xiong 等^[15]以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以无水乙醇为溶剂,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,采用溶剂热还原法合成了 In_2S_3 纳米晶。经表征表明,产物为 In_2S_3 短纳米棒和纳米晶须,并且试剂的浓度、溶剂和反应温度对产物形貌的形成起到重要的作用。

3 喷雾热解法

喷雾热解法是用溶剂将原料配成溶液,通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器内,使溶液迅速挥发,反应物发生热分解从而生成纳米粒子的一种有效的反应方法。该方法操作简单,反应迅速,能很好地控制反应物的结构和形态,易于形成大尺寸的纳米薄膜,且安全环保,产率高,在纳米材料制备方面将扮演越来越重要的角色。

Krainia 等^[16]以 InCl_3 和硫脲($\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$)为原料,通过化学喷雾热解法合成了 In_2S_3 纳米薄膜。他们首先配置 $\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$ 和 InCl_3 摩尔比为 2.5(S:

$\text{In}=2.5$)的混合溶液,以压缩空气作为载流气体,以 $6\text{L}/\text{min}$ 的速度从喷嘴到基板喷涂 15min ;当温度达到 350°C 时,以 $3\text{mL}/\text{min}$ 的速度喷涂 100mL 混合溶液。整个实验过程喷涂速度保持恒定。经表征可知,该薄膜的光学带隙在 $3.87\sim 3.95\text{eV}$ 。随后,将所制得的 In_2S_3 纳米材料在氧气环境中经不同温度的高温处理转化为 In_2O_3 。研究表明,热氧化制备能有效地提高膜厚度和结晶度,是一种很有前途的制备方法。Sall 等^[17]以 InCl_3 和硫脲为原料,采用化学喷雾热解法合成了 In_2S_3 纳米薄膜。实验中使 $\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$ 和 InCl_3 摩尔比为 $3(\text{S}:\text{In}=3)$,在衬底温度分别为 250°C 、 277°C 、 300°C 和 330°C 的条件下以 $1.5\text{mL}/\text{min}$ 的速度喷涂 5mL 混合溶液,成功制备出了 In_2S_3 纳米薄膜。经表征分析可知,薄膜表面形貌无缺陷, In_2S_3 的禁带宽度在 $2.82\sim 2.95\text{eV}$,且在 $(0,0,12)$ 晶体方向上 In_2S_3 择优取向生长。Karber 等^[18]以 InCl_3 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 为原料,以乙醇和水的混合物($\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$)为溶剂,采用化学喷雾热解法合成了 In_2S_3 纳米薄膜。其中 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 和 InCl_3 的摩尔比为 $6:1$,在衬底温度分别为 205°C 、 230°C 、 275°C 和 320°C 的条件下用混合溶液喷涂到基底表面,成功制得 In_2S_3 纳米薄膜。实验还发现用乙醇代替水溶液可以在较低的温度下合成同样品质的纳米薄膜,且随着温度的升高, In_2S_3 晶体的质量会随之增加。张啸等^[19]以 $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 为原料,按 In/S 摩尔浓度比为 $1:1.5$ 配制 100mL 溶液,采用超声喷雾热解法在玻璃基底上一步合成了 In_2S_3 薄膜。实验表明,薄膜的导电性随着衬底温度的升高而增强,衬底温度为 300°C 时所制备的薄膜在可见光区有很强的透光性。

4 超声法

超声波是一种频率高于 20000Hz 的声波,具有方向性好、穿透能力强等优点。超声法是利用超声波的空化效应对原料清洗并进行反应。采用该方法制备的纳米材料具有洁净、易分离等优点。

Hamideh 等^[20]以 $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和巯基乙酸为原料、1,2-丙二醇为溶剂,采用超声法合成了不同结构形貌的 In_2S_3 纳米粒子。实验发现,不同的参数(溶剂、超声功率、超声处理时间、表面活性剂种类)对 In_2S_3 纳米材料的形貌和粒径大小有显著的影响,当超声功率为 60W 时得到的 In_2S_3 纳米材料大小和形态最佳。Gorai 等^[21]以 InCl_3 和硫代乙酰胺

为原料、乙醇为溶剂,采用超声法合成 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米材料。首先取 2mmol InCl_3 溶解在内盛 20mL 乙醇的锥形瓶;再将 3.5mmol 硫代乙酰胺缓缓加入,待硫代乙酰胺溶解后将混合液放在超声波清洗槽中,密闭条件 75°C 下分别超声处理 1.5 、 2 、 3 、 4.5 、 6 和 8h ;最后用乙醇洗涤产物并真空干燥,成功合成了 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米颗粒。实验发现,超声处理的时间对反应产物的最终形貌具有重要影响。Roy 等^[22]以 $\text{In}(\text{S}_2\text{COMe})_3$ 为原料,采用超声法在碳纳米管中合成了 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米棒。实验分别将 15mg 的多层壁碳纳米管和 $\text{In}(\text{S}_2\text{COMe})_3$ 持续超声处理 30min 使其充分分散在 10mL 乙二醇;然后将两溶液混合,继续用 40kHz 的频率超声处理 40min ;最后通过高温退火成功制得了 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米棒。研究表明,该纳米棒在 550°C 下热稳定性最佳。陈雄飞等^[23]以 $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲为原料,采用超声喷雾法制得 In_2S_3 纳米薄膜。他们首先按 In/S 摩尔浓度比为 $1:5$ 配置 50mL 溶液,利用超声换能器使溶液雾化形成微米级或纳米级小液滴;然后通过高纯氮气将反应液滴传至加热衬底,在一定温度下热分解生成 In_2S_3 纳米薄膜;随后又以 Ar 作为保护气对薄膜进行了快速热处理(RTP)。实验结果表明,薄膜的结晶性和尺寸大小随 RTP 温度的升高而增大。

5 其他方法

陈惠欣等^[24]以 InCl_3 和 Na_2S 为原料、离子液体为溶剂,采用离子热合成法合成了 In_2S_3 纳米晶体。实验先将 5mmol InCl_3 和 15mmol Na_2S 分别加到不同溶剂中;再将混合液转移至 25mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中,在 150°C 下反应 24h 后冷却至室温;然后离心分离、洗涤干燥后得到产物。实验结果表明,采用不同的离子液体($[\text{Emin}]\text{Br}$ 、 $[\text{Bmin}]\text{BF}_4$)为溶剂可以制得不同结构和形貌的 In_2S_3 纳米晶体,说明离子液体是影响产物的结构和形貌的重要因素。Chai 等^[25]以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料、 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 和无水乙醇为溶剂,采用离子液体辅助溶剂热法合成了 In_2S_3 微球。经表征分析可知,该产物为直径约 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的核桃状 In_2S_3 微球,且由厚度约 $10\sim 50\text{nm}$ 的立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米片组装而成;在该产物的形成过程中离子液体起到了诱导剂和控制晶面定向生长的双重作用。实验还发现,产物的形态可以通过改变反应条件来实现,如离子液体的量的增加,以及反应时间、反应温度的变化等。

Patra 等^[26]以 InCl_3 和硫脲为原料、乙二醇和聚乙二醇-400 为溶剂,采用微波辅助多元醇法合成了 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 树状纳米花。先将 2mmol InCl_3 和 3mmol 硫脲加入盛有 40g 乙二醇/聚乙二醇-400 的 100mL 圆底烧瓶中;将反应混合物在通氮气条件下用微波辐射 5~20min;待溶液由最初的无色变为橙色或黑色,最终得到了 312mg 产品。该实验成功地用多元醇制备了树突状 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 产品,反应简易、制备快速有效,为制备所需金属硫化物开辟了一种新的思路。Gu 等^[27]以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和硫代乙酰胺为原料、十六烷基三甲基溴化铵为溶剂,采用微波辅助合成法快速制成了 In_2S_3 纳米材料及其与石墨烯的复合材料。

Davoodi 等^[28]以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为铟源,以巯基乙酸同时作为硫源、溶剂和稳定剂,采用湿化学法制备出了纯四方 In_2S_3 纳米材料。先将 2mmol $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 40mL 巯基乙酸混合在烧杯中,磁力搅拌 10min 后在 100℃ 下加热回流 40min,冷却至室温,得黑色沉淀。经表征分析得出,该纳米产物为四方相,且反应温度对 In_2S_3 纳米材料的形貌控制起了重要的作用。在该合成过程中,巯基乙酸除作为硫源外,还起到溶剂和封端剂的作用。

Zhong 等^[29]以 InCl_3 和硫为原料,以十六烷基胺(HDA)和十二烷基胺(DDA)为溶剂,采用简单的热注入法合成了 In_2S_3 纳米晶体。实验先取 1mmol InCl_3 和 2mmol HDA 放入三颈烧瓶中,在真空条件下加热到 120℃ 除水、除氧 30min;然后在惰性气体保护下升温至 270℃,立即将含有 2mmol 硫磺的 2mL DDA 溶液注入到烧瓶中,溶液立即变黄色;反应 3min 后冷却至 60℃,然后加入甲醇沉降得到 In_2S_3 纳米晶。经表征分析可知,产物为高度结晶且厚度均匀的六角形 In_2S_3 纳米片。

高志华等^[30]以氯化铟和硫代乙酰胺为反应前驱物,柠檬酸为配位剂,在酸性条件下采用化学浴沉积法在氟掺杂二氧化锡(FTO)玻璃衬底上制得硫化铟薄膜。经表征发现,薄膜为立方结构的 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$,薄膜均一连接,呈网状表面形貌,透光率随厚度增加而递减。实验结果表明,柠檬酸浓度较低时,柠檬酸根与铟离子的配位平衡是整个反应的速控步骤;当柠檬酸浓度较高时,硫代乙酰胺与酸作用生成硫离子的反应是整个反应的速控步骤。王卫兵等^[31]以同样的原料,在乙酸存在的条件下,通过化学水浴法制备出了硫化铟薄膜。研究发现,当反应条件为 $\text{pH}=1.8$, $n(\text{In}):n(\text{S})=1:4$,温度为 80℃

时,所制得的硫化铟薄膜性能最佳,致密度相对较好,可见光透过率在 90% 以上,禁带宽度为 2.72eV,能够满足铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池缓冲层薄膜的要求。

冯建等^[32]以乙酸铟、*n*-十二硫醇(DDT)和 1-十八烯(ODE)为原料,以油酸(OA)为溶剂,采用金属有机合成法合成了蓝色发光的 In_2S_3 纳米晶体。实验先制备 S-ODE 储备液,再将 0.1mmol 乙酸铟、4g ODE 和 0.4mmol OA 或 DDT 加入三颈瓶中,抽真空除去氧气,通入氮气,反复操作以确保液面氧分压很低;加热待乙酸铟溶解得到澄清溶液后,在 280℃ 下反应 10min,注入 S-ODE 储备液反应 5~20min,把溶液取出并冷却可得到微黄色澄清溶液,分离纯化后即可得到 In_2S_3 纳米晶体。经表征分析可知,该产物近似球形,平均粒径约 3.09nm。制备的 In_2S_3 纳米晶体具有良好的结晶度,因而其发光具有较高的荧光量子产率,晶体表面的缺陷发光导致了蓝色荧光源的产生。

6 结论

In_2S_3 是一种重要的 *n* 型直接带隙的半导体材料,具有特殊的光电性能和可掺杂调节的发光性能,在燃料电池、光电器件、电子器件和太阳能领域有着广阔的应用前景。虽然多种形貌的 In_2S_3 纳米材料已经通过水热合成法、溶剂热合成法、喷雾热解法和超声法等不同方法合成出来,但在合成方面仍然存在一些问题,在未来的发展中应注意以下几点:①改进 In_2S_3 纳米材料的合成工艺,降低成本,制备出性能更好的 In_2S_3 材料;②研究可用于大规模工业合成的制备方法和工艺流程;③用无毒性的 In_2S_3 纳米材料代替有毒的 CdS 材料,保护环境;④优化合成方法,实现绿色合成。

参考文献

- [1] 刘峰,逯亚飞,叶明富,等.硫化铟纳米材料制备研究进展[J].上海化工,2014,39(11):27-30.
- [2] Datta A, Mukherjee D, Witanachchi S, et al. Low temperature synthesis, optical and photoconductance properties of nearly monodisperse thin In_2S_3 nanoplatelets[J]. RSC Advances, 2013, 3(1):141-147.
- [3] 邵绍峰,张贵军,周慧静,等.以氨基酸为晶体生长控制剂合成多级纳米结构的硫化铟空心微球[J].物理化学学报,2009,25(3):411-416.
- [4] Shi Y, Yan Y L, Fan R Q, et al. Self-assembled synthesis and surface photovoltage properties of polyhedron-constructed mi-

- chrometer solid sphere and hollow-sphere In_2S_3 [J]. RSC Advances, 2014, 4(33): 17245-17248.
- [5] Gao W W, Liu W X, Leng Y H, et al. In_2S_3 nanomaterial as a broadband spectrum photocatalyst to display significant activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176-177: 83-90.
- [6] 覃利琴, 庞起, 梁春杰, 等. In_2S_3 纳米结构微球的水热制备及其发光性质[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2009, 27(4): 82-86.
- [7] Zhao P T, Huang T, Huang K X. Fabrication of indium sulfide hollow spheres and their conversion to indium oxide hollow spheres consisting of multipore nanoflakes [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(35): 12890-12897.
- [8] Deng D, Li W, Wang W W, et al. Fabrication of In_2S_3 film with octahedron structured via one-step hydrothermal method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(12): 5501-5504.
- [9] Zhang L N, Zhang W, Yang H B, et al. Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical properties of In_2S_3 thin films with a wedgelike structure [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 9018-9024.
- [10] Jiang J Z, Zhou J, Zhang Y X, et al. A novel synthesis and characterization of 3D chrysanthemum-like $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ by surfactant-free hydrothermal method [J]. Materials Letters, 2012, 79: 132-135.
- [11] Naik S D, Jagdale T C, Apte S K, et al. Rapid phase-controlled microwave synthesis of nanostructured hierarchical tetragonal and cubic $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ dandelion flowers [J]. Chemical Physics Letters, 2008, 452(4/6): 301-305.
- [12] Liu G D, Jiao X L, Qin Z H, et al. Solvothermal preparation and visible photocatalytic activity of polycrystalline $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ nanotubes [J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(1): 182-187.
- [13] Liu L J, Xiang W D, Zhong J S, et al. Flowerlike cubic $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ microspheres: synthesis and characterization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493(1/2): 309-313.
- [14] 刘国栋, 逢颖平, 魏文静, 等. 硫化铜纳米棒的溶剂热合成及表征[J]. 济宁学院学报, 2012, 33(6): 12-15.
- [15] Xiong Y J, Xie Y, Du G A, et al. A solvent-reduction and surface-modification technique to morphology control of tetragonal In_2S_3 nanocrystals [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12: 98-102.
- [16] Krainia M, Bouguila N, Halidou I, et al. Properties of In_2O_3 films obtained by thermal oxidation of sprayed In_2S_3 [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(6): 1388-1396.
- [17] Sall T, Soucase B M, Mollar M, et al. Chemical spray pyrolysis of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films deposited at different temperatures [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015, 76: 100-104.
- [18] Karber E, Otto K, Katerski A, et al. Raman spectroscopic study of In_2S_3 films prepared by spray pyrolysis [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 25: 137-142.
- [19] 张啸, 王华, 许积文, 等. 衬底温度对 In_2S_3 薄膜结构及其性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2011, 40(2): 415-434.
- [20] Hamideh A, Mehdi R, Mohammad A T. Synthesis and characterization of In_2S_3 nanostructures via ultrasonic method in the presence of thioglycolic acid [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4321-4326.
- [21] Gorai S, Chaudhuri S. Sonochemical synthesis and characterization of cage-like β -indium sulphide powder [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89: 332-335.
- [22] Roy M, Mandal B P, Dutta D P, et al. A novel ultrasonic method for the preparation of a $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ nanorod in a CNT nanovessel [J]. Scripta Materialia, 2010, 63(1): 93-96.
- [23] 陈雄飞, 汪雷, 杨德仁. 超声喷雾法制备 In_2S_3 薄膜及后续快速热处理对薄膜性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2008, 37(5): 1069-1072.
- [24] 陈惠欣, 张晓燕, 高静贤, 等. 不同结构、形貌 In_2S_3 纳米材料的离子热合成及表征 [J]. 精细化工, 2009, 26(5): 446-449.
- [25] Chai B, Zeng P, Zhang X H, et al. Walnut-like In_2S_3 microspheres: ionic liquid-assisted solvothermal synthesis, characterization and formation mechanism [J]. Nanoscale, 2012, 4(7): 2372-2377.
- [26] Patra C R, Patra S, Gabashvili A, et al. A microwave route for the synthesis of nanoflakes and dendrites-type $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ and their characterization [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, 6(3): 845-851.
- [27] Gu Y, Wang Y. Microwave hydrothermal growth of In_2S_3 interconnected nanoflowers and nanoparticles on graphene for high-performance Li-ion batteries [J]. RSC Advances, 2014, 4(17): 8582-8589.
- [28] Davoodi A, Maddahfar M, Ramezani M. Application of mercaptoacetic acid as a capping agent, solvent, and precursor to fabricate In_2S_3 nanostructures [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 22: 368-372.
- [29] Zhong H Z, Ye M F, Zhou Y, et al. Synthesis of In_2S_3 nanoplates and their self-assembly into superlattices [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007, 7(12): 4346-4352.
- [30] 高志华, 刘晶冰, 汪浩. 柠檬酸浓度对化学浴沉积硫化铜薄膜形成机理的影响研究 [J]. 无机化学学报, 2011, 27(9): 1685-1690.
- [31] 王卫兵, 刘平, 李伟, 等. 化学水浴法制备 In_2S_3 薄膜的组织 and 性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(5): 402-407.
- [32] 冯建, 徐科. 蓝色发光纳米硫化铜的合成及表征 [J]. 应用化工, 2013, 42(10): 1882-1888.