

文章编号: 1000-7032(2008)06-1076-05

带隙可调的 CdS 纳米晶薄膜的化学浴制备和光学性质

甘新慧¹, 廖远宝¹, 刘 东¹, 戴 明¹,
徐 岭^{*}, 吴良才², 马忠元¹, 徐 骏¹

(1. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京大学物理系, 江苏 南京 210093

2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘要: CdS 是一种直接带隙半导体, 室温下其禁带宽度约为 2.4 eV, 是一种良好的太阳能电池窗口层材料和过渡层材料。分别以 CdCl₂ 和 (NH₂)₂CS 作为镉源和硫源, 用化学淀积法在玻璃上生长 CdS 纳米薄膜, 考察了 Cd²⁺ 浓度、淀积温度、淀积时间以及溶液 pH 值对 CdS 成膜的影响。紫外可见光吸收谱和荧光光谱的结果表明, 在样品的制备过程中, 通过改变反应条件如化学试剂的浓度、加热温度、加热时间等来控制薄膜中颗粒的尺寸大小, 随着反应温度的逐渐降低或反应时间的减少等可以使得到的 CdS 纳米晶薄膜中晶粒尺寸逐渐减小, 带隙增加; 镉离子浓度越小或氨水浓度越大, 所得 CdS 纳米晶薄膜带隙越大。

关 键 词: CdS 纳米晶薄膜; 化学浴淀积法; 紫外可见光吸收谱

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

量子尺寸效应使得半导体量子点具有宽的带隙和依赖于尺寸大小的良好的光学、电学特性。CdS 作为 II-VI 族金属化合物半导体, 由于其是直接带隙且禁带宽度较大 (2.4 eV), 具有高的折射率 (2.5), 有良好的透光性能, 因而广泛地应用于太阳能电池、光电导元件和光感应器件等。在过去的 30 年里, 人们致力于 CdS 薄膜在光电器件应用的研究。CdS 薄膜的制备也出现了一系列的方法, 可以归纳为两大类: 气相淀积和液相淀积^[1]。后一种又可以进一步分为: 化学浴淀积法、电化学淀积法和电镀法等等。由于化学浴淀积法 (Chemical Bath Deposition) 简易可行, 非常经济, 容易沉积大面积的薄膜, 因此很受人们的青睐。通过调节 CdS 的尺寸大小可以将带隙调节在 2.4~4 eV^[2], 对于 CdS 纳米材料, 量子尺寸效应使 CdS 能级改变、能隙变宽, 吸收和发射光谱峰位向短波方向移动; 表面效应将引起 CdS 纳米晶体表面原子输运和构型的变化, 同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化, 这对其光学、电

学及非线性光学性质等具有重要的影响。但随着材料粒径的减小, 表面能增加, 颗粒也越容易团聚, 掩盖了许多优良的性质。

本文运用化学浴法在水溶液中制备 CdS 纳米晶薄膜, 研究了如何通过调节溶液中离子浓度、溶液温度、反应时间来获得包含不同尺寸大小 CdS 纳米晶的薄膜。

2 实 验

我们用化学浴法制备了 CdS 纳米晶薄膜, 在氨水溶液中, 用 CdCl₂、(NH₂)₂CS (硫脲) 分别提供 Cd²⁺、S²⁻ 进行反应生成 CdS, 沉积在玻璃片衬底上, 其中溶液的 pH 值控制在 10 左右。由于 CdS 的溶度积很小, 只有 $K_{sp} = 1.4 \times 10^{-29}$ ^[3], 若让 Cd²⁺ 和 S²⁻ 直接反应, 非常容易快速生成沉淀, 薄膜厚度难以控制, 生成的薄膜质量得不到保证, 因此需要控制溶液中这两种离子的分解。反应中氨水起到了稳定剂的作用, 溶液中氨水的存在可以使 Cd²⁺ 形成络合物 Cd(NH₃)₄²⁺, 起到了缓释 Cd²⁺ 的作用, S²⁻ 由硫脲 (NH₂)₂CS 分解提供, 其

收稿日期: 2008-10-23 修订日期: 2008-11-15

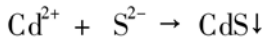
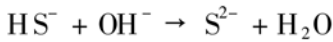
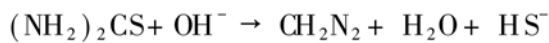
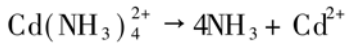
基金项目: 国家自然科学基金 (10574069, 60425414); 国家重点基础研究发展计划 (2007CB935400) 资助项目

作者简介: 甘新慧 (1982-), 男, 江西人, 主要从事纳米半导体电子学的研究。

E-mail: gxx_rong@163.com, Tel: (025) 83594836

*: 通讯联系人: E-mail: okxulin@gmail.com, Tel: (025) 83594836

反应式如下^[3]:



实验中通过水浴加热恒温水槽, 使得温度恒定, 反应一定时间后将样品取出, 用去离子水将衬底清洗, 然后将其在 100 °C 下退火 1 h。按照此方法共制备出不同反应条件的 4 组样品。

表 1 各组样品制备的条件, 其中溶液总量为 50 mL

Table 1 Reaction conditions for preparing CdS nanocrystalline films

| 样品 | (NH ₂) ₂ CS (mL) | NH ₄ Cl (mL) | CdCl ₂ (mL) | NH ₃ · H ₂ O (mL) | 反应温度 (°C) | 反应时间 (h) | 颜色(目视) |
|----------------|--|----------------------------|---------------------------|--|--------------|-------------|--------|
| A ₁ | 2 | 2 | 0.2 | 1.5 | 70 | 2 | 金黄 |
| A ₂ | 2 | 2 | 0.2 | 1.5 | 60 | 2 | 深黄 |
| A ₃ | 2 | 2 | 0.2 | 1.5 | 50 | 2 | 淡黄 |
| A ₄ | 2 | 2 | 0.2 | 1.5 | 40 | 2 | 浅黄 |
| B ₁ | 2 | 2 | 0.2 | 2 | 50 | 30 min | 浅黄 |
| B ₂ | 2 | 2 | 0.2 | 2 | 50 | 40 min | 淡黄 |
| B ₃ | 2 | 2 | 0.2 | 2 | 50 | 50 min | 深黄 |
| B ₄ | 2 | 2 | 0.2 | 2 | 50 | 60 min | 金黄 |
| C ₁ | 2 | 2 | 0.2 | 1.5 | 50 | 1 | 深黄 |
| C ₂ | 2 | 2 | 0.2 | 2.0 | 50 | 1 | 淡黄 |
| C ₃ | 2 | 2 | 0.2 | 2.5 | 50 | 1 | 浅黄 |
| D ₁ | 2 | 2 | 0.1 | 2 | 40 | 1 | 浅黄 |
| D ₂ | 2 | 2 | 0.3 | 2 | 40 | 1 | 淡黄 |
| D ₃ | 2 | 2 | 0.5 | 2 | 40 | 1 | 深黄 |

第二组、第三组、第四组样品分别为反应时间变化、NH₃ · H₂O 溶液浓度变化和 CdCl₂ 溶液浓度变化, 具体的条件详见表 1。

3 结果与讨论

图 1 为第二组 CdS 样品薄膜 B_i 即不同反应时间制备的样品的紫外可见光吸收谱图, 反应时间分别为 30、40、50、60 min。从图中可知 CdS 薄膜的吸收边分别: B₁ 约为 480 nm, B₂ 约为 485 nm, B₃ 约为 490 nm, B₄ 约为 500 nm, 也就是随着沉积时间增加其禁带宽度逐渐减小依次为: B₁ 2.58 eV, B₂ 2.55 eV, B₃ 2.53 eV, B₄ 2.48 eV。这些样品的带隙比 CdS 体材料的带隙发生了蓝移, 反映了沉积的 CdS 薄膜是由纳米晶构成, 量子尺

寸效应使得其带隙发生蓝移。纳米半导体材料的带隙蓝移量与粒子半径的关系可用 Brus 公式^[4, 5]定量描述:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*$$

由上可知, 沉积时间越短, 薄膜中 CdS 颗粒尺寸越小, 即尺寸越小, 带隙蓝移越大。

图 2(a) 为第一组样品的光荧光谱, 从图中可以看出随着反应温度从 40、50、60 °C 升高到 70 °C, 样品的发光峰分别为 522、532、534、552 nm, 也即随着温度的升高样品的能隙不断的减小(如图 2(b) 所示)。这是因为: 在其他条件相同的情况下, 加热温度越高, 反应就进行的越剧烈, 生成的 CdS 纳米晶粒越容易进一步生成更大的颗粒,

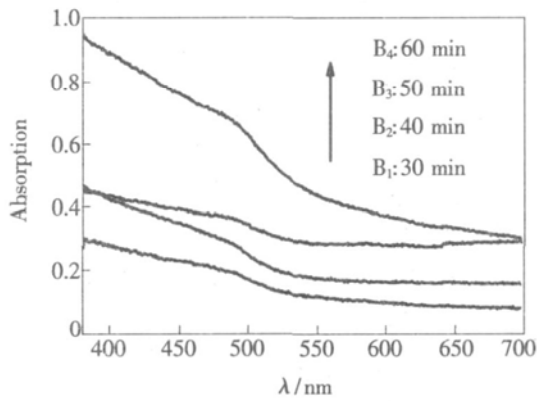


图 1 不同反应时间制备的 CdS 薄膜 B 的吸收光谱

Fig 1 UV-Vis absorption spectra of the CdS nanocrystalline films B prepared at different deposition time: B₁: 30 min, B₂: 40 min, B₃: 50 min, B₄: 60 min

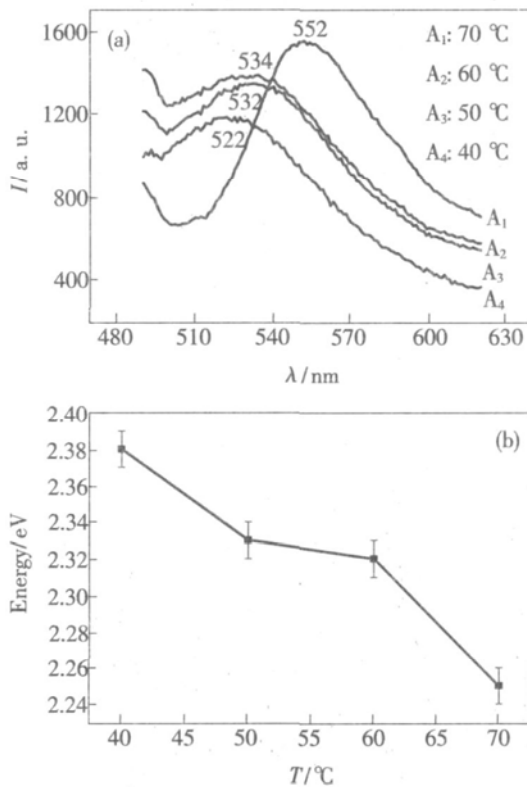


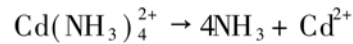
图 2 (a) 不同反应温度制备的样品 (A₁、A₂、A₃、A₄) 的光荧光谱; (b) 由 PL 谱得到的样品能发光峰能量随加热温度的变化

Fig 2 (a) PL spectra of CdS nanocrystalline films prepared at different deposition temperature; (b) plot of the energy of PL peak versus deposition temperature

根据量子尺寸效应, CdS 颗粒的能隙越小。从图中还可以看出谱线的半高宽约为 160 nm, 我们认为这是由 CdS 晶粒的带间复合和表面态复合等一系列复合机制共同作用引起的。

图 3 (a) 为第二组样品的光荧光谱, 从图中可以看出, 随着反应时间从 30、40、50 min 增加到

60 min 样品的发光峰从 505 nm 到 535 nm 变化, 样品的能隙减小 (如图 3 (b) 所示), 我们认为反应时间越长生成的 CdS 颗粒越大。图 4 (a) 为第三组样品的光荧光谱, 从图中可以知道, 溶液中氨水浓度越高, 样品发光峰波长越短, 样品能隙越大 (如图 4 (b) 所示), 这说明颗粒的尺寸随氨水浓度升高而减小。氨水的加入, 促使 Cd^{2+} 生成络合物 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 由反应方程式



可以知道溶液中氨水的浓度越高游离的 Cd^{2+} 越少, 促使反应速度减慢。图 5 (a) 为第四组样品的光荧光谱, 从图中可以知道 CdCl_2 浓度越大, 反应速度越快, 生成的 CdS 纳米晶粒越大, 样品的发光峰波长越长, 能隙随着减小 (如图 5 (b) 所示)。

以上四组样品的紫外可见光吸收谱和光荧光谱表明可以通过调节化学浴的反应温度、时间、物浓度等参数来得到包含有尺寸大小不同的带隙可调的 CdS 纳米晶薄膜。

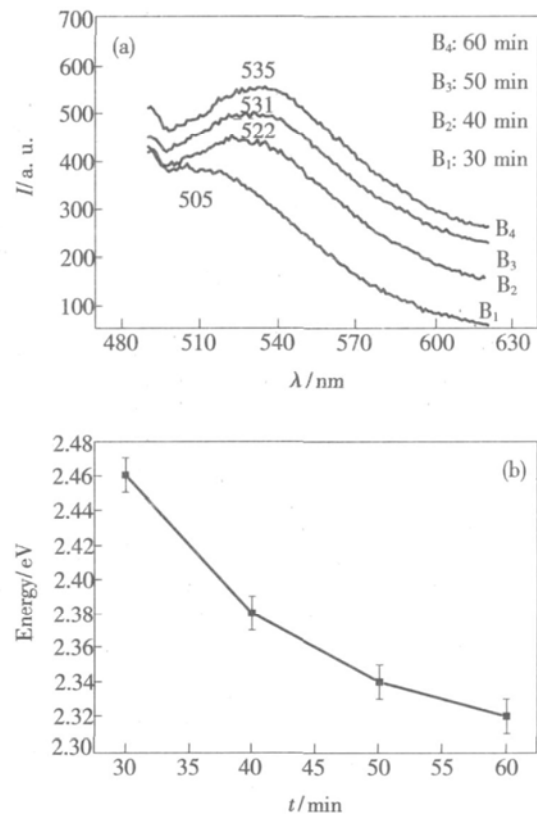


图 3 (a) 不同反应时间制备的样品 (B₁、B₂、B₃、B₄) 的光荧光谱; (b) 样品发光峰值能量随着反应时间的变化

Fig 3 (a) PL spectra of CdS nanocrystalline films prepared at different deposition time; (b) plot of the energy of PL peak versus deposition time

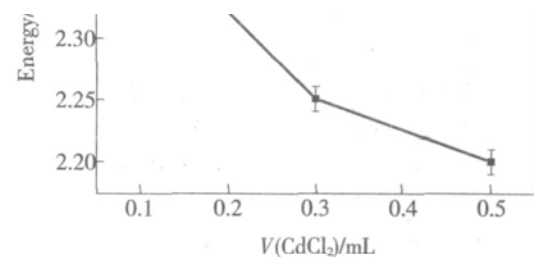
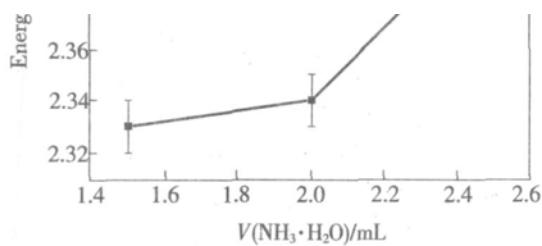
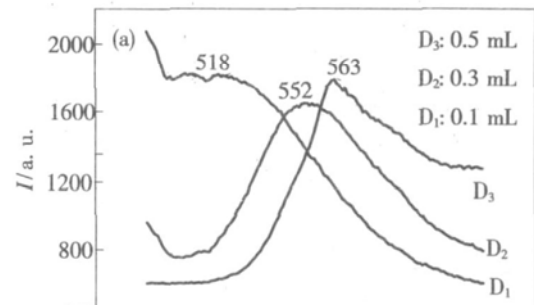
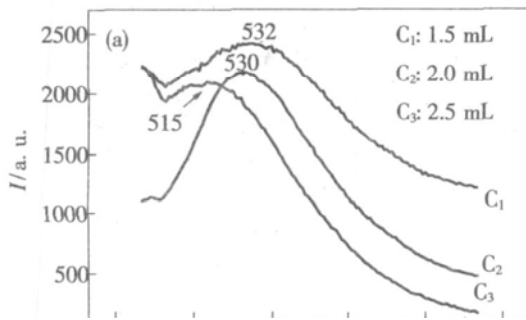


图 4 (a)不同 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度制备的样品 (C_1 、 C_2 、 C_3) 光荧光谱; (b) 样品发光峰值能量随着氨水浓度的变化

图 5 (a)不同 CdCl_2 浓度制备的样品 (D_1 、 D_2 、 D_3) 的光荧光谱; (b) 样品发光峰值能量随着 CdCl_2 浓度的变化

Fig 4 (a) PL spectra of CdS nanocrystalline films C prepared at different concentration of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) plot of the energy of PL peak versus concentration of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fig 5 (a) PL spectra of CdS nanocrystalline films prepared at different concentration of CdCl_2 ; (b) plot of the energy of PL peak versus concentration of CdCl_2 .

4 结 论

我们用化学浴的方法制备了 CdS 纳米晶薄膜。紫外可见光吸收谱与 PL 谱的结果表明, 化学浴反应温度越高, 时间越长, 制备出的纳米晶薄膜

中 CdS 颗粒尺寸越大; 另外, 通过调节反应物浓度也可以调节 CdS 颗粒尺寸大小, 氨水浓度越高, 所得薄膜中 CdS 颗粒越小, CdCl_2 的浓度越高, 所得薄膜中 CdS 颗粒越大。所以通过控制这些化学反应条件, 我们可以调节 CdS 纳米晶薄膜的带隙。

参 考 文 献:

- [1] Kostoglou M, Andritsos N, Karabelas A J. Incipient CdS thin film formation [J]. *J. Colloid and Interface Science*, 2003, **263**(1): 177-189.
- [2] Rao A P, Pajonk G M, Rao V. Effect of pH, aging and drying on the size of CdS nanocrystallites, monolithicity, and transparency of nanocrystalline CdS-doped silica xerogels [J]. *J. Mater. Syn. Proce.*, 2001, **9**(1): 11-18.
- [3] Chen Fuyi, Jie Wangqi, Cai Xiaomei. Effects of supersaturation on CdS film growth from dilute solutions on glass substrate in chemical bath deposition process [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(10): 2823-2828.
- [4] Brus L E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites [J]. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(11): 5566-5571.
- [5] Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**(14): 9797-9805.

Chemical Bath Deposition and Optical Properties of CdS Nanocrystalline Films with Tunable Electronic Band Gap

GAN Xin-hui¹, LIAO Yuan-bao¹, LIU Dong¹,

DAI Ming¹, XU Ling¹, WU Liang-cai², MA Zhong-yuan¹, XU Jun¹

(¹ National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

² Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Shanghai 200050, China)

Abstract Group II-VI semiconductor CdS with a direct band gap of 2.4 eV at room temperature has attractive photonic properties which is suitable for window layer and buffer layer material of solar cells. CdS nanocrystalline films were grown on glass substrates by means of chemical bath deposition technique with CdCl₂ as the Cd ions and (NH₂)₂CS as the S ions source. The concentration of Cd ions, deposition temperature, deposition time and pH value have effects on quality of CdS nanocrystalline films. UV-Vis absorption spectra and PL spectra indicate that the change of concentration of Cd ions, deposition temperature, deposition time and pH may adjust the band-gap of CdS nanocrystalline films.

Key words CdS nanocrystalline films; chemical bath deposition; UV-Vis absorption spectra

Received date: 2008-10-23

《发光学报》

——中文核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊,曾于 1992 年,1996 年,2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年;美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》为双月刊, A4 开本, 144 页, 国内外公开发行。自 2007 年起, 国内定价: 40 元, 全年 240 元, 全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用, 踊跃投稿。

地 址: 长春市东南湖大路 16 号

《发光学报》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431) 86176862, 84613407

E-mail: fgxb@cimp.ac.cn

国内统一刊号: CN 22-1116/O4

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.faguangxuebao.org