

OTS 自组装单层膜诱导生长 Sb_2S_3 薄膜及其生长机理

朱刚强* 黄锡金 冯 波 葛 宝 边小兵
(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

摘要: 在接近室温的水溶液中通过采用 OTS-自组装单分子层制备了 Sb_2S_3 薄膜。利用 X-射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线能量色散谱 (EDS) 和紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对 Sb_2S_3 薄膜的结构、形貌和光学性能进行了表征。结果表明, 低温下所制备的薄膜为非晶态结构, 当薄膜在空气中 200~300 °C 热处理 1 h 时, 非晶态薄膜转化成具有正交晶相结构的多晶结构。光学性能测试表明, 沉积的 Sb_2S_3 薄膜和在空气中 200 °C 热处理 1 h 后 Sb_2S_3 薄膜的能带值分别为 2.05 和 1.78 eV。功能化 OTS 自组装单分子层 (SAMs) 在 Sb_2S_3 薄膜的生长过程中起到了诱导生长的作用。通过实验结果, 进一步分析了 Sb_2S_3 薄膜的形成机理。

关键词: 自组装单分子层; 光学性能; 半导体; 微观结构

中图分类号: TB43; TQ135.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-2041-05

Growth of Sb_2S_3 Thin Films Directed by OTS Self-assembled Monolayer and Its Formation Mechanism

ZHU Gang-Qiang* HUANG Xi-Jin FENG Bo GE Bao BIAN Xiao-Bing
(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: Self-assembled monolayers (SAMs) of octadecyl-trichloro-silane (OTS) were used to induce the nucleation and growth of antimony sulphide (Sb_2S_3) thin films from aqueous solution at a near room temperature. The structure, morphology, and optical properties of the as-synthesized Sb_2S_3 thin films were investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray energy-dispersive spectroscopy, and UV-Vis spectrometer. The result shows that the as-deposited film is amorphous structure. By heating up to 200~300 °C for 1 h in air, the deposited films were transformed into polycrystalline with orthorhombic structure. The values of optical band energy were evaluated as 2.05 eV and 1.78 eV for the as-deposited and annealed Sb_2S_3 films at 200 °C for 1 h in air, respectively. It was found that the OTS-functionalized SAMs films play an active role for controlling nucleation and growth of Sb_2S_3 thin films at low temperature. The formation mechanism of Sb_2S_3 thin films was proposed according to the experiment results.

Key words: self-assembled monolayers; optical property; semiconductor; microstructure

0 引 言

金属硫化物半导体以其光稳定性、尺寸相关宽带吸收、发射线窄等显著特点在生物医学标记及成

像、发光二极管(LEDs)、激光、太阳能电池等领域有着广泛的应用^[1-6]。而三硫化二锑(Sb_2S_3)是具有高度各向异性、正交晶相层状结构的主族金属硫化物 A_2S_3 (A=Bi, Sb) 中的一种^[7]。 Sb_2S_3 是一种直接能带半

收稿日期: 2010-05-24。收修改稿日期: 2010-06-25。

国家大学生创新性实验计划项目(No.091071848)资助。

*通讯联系人。E-mail: zgq2006@snnu.edu.cn

第一作者: 朱刚强, 男, 31 岁, 讲师; 研究方向: 功能纳米材料。

导体,以其极好的光电导性和高热电性能^[8]被广泛用于电视摄像机、微波设备、热电制冷技术和红外区的各种光电子器件^[9-10]。近来,因为其本征能带隙为 1.72 eV,处于太阳光谱的可见光区且具有良好的光量子效应,所以它在太阳能转换领域有着较大的应用潜力^[3-4,6,11],因此 Sb_2S_3 薄膜受到人们的广泛关注。目前,常用来制备 Sb_2S_3 薄膜的方法有化学沉积法^[12-15]、气相沉积法^[16]、高温分解法^[17]、热真空喷镀法^[18-19]和电镀法等。

最近几年来,人们对在室温或接近室温的条件下利用具有特殊功能团的二维有机层从溶液中通过自组装单层膜 (self-assembled monolayers)(简称 SAMs)技术制备薄膜越来越感兴趣^[20]。SAMs 技术是通过表面活性剂的头基与基底之间产生化学吸附,在界面上自发形成有序的分子组装层。它具有原位自发形成、较高的有序性和取向性、高密度堆积、缺陷少以及结构稳定等优点。由于 SAMs 制备方法简单,成膜效果好,膜层厚度及性质可通过改变成膜分子链长和尾基活性基团灵活控制,因此广泛用于制备各种无机纳米薄膜,例如 ZrO_2 、 HfO_2 、 BiFeO_3 、 TiO_2 和 SnO_2 ^[20-23]等。据我们所知,目前还没有利用 SAMs 技术制备 Sb_2S_3 薄膜的工作。因此,在本工作中我们在 35 °C 保持 12 h 条件下利用 SAMs 技术制备 Sb_2S_3 薄膜。并且对影响 Sb_2S_3 薄膜结构、形貌和光学性能的热处理温度和沉积时间进行了研究。

1 实验部分

1.1 自组装单分子层(SAMs)的制备和改性

首先,将 ITO 玻璃基片放在含有丙酮、乙醇和去离子水的混合溶液中用超声波清洗器清洗干净。50 °C 下干燥基片后,用低压汞灯(PL16-110,日本森光公司)发出的紫外光照射基片,以提高基片的亲水性。然后,把干燥后的干净玻璃基片放入含有 1% 体积十八烷基三氯硅烷(OTS, Aldrich) 的无水甲苯(A.R., 99.5%, 含水 0.03%)溶液中浸 30 min,制备出自组装单分子层(SAMs)。在氮气中干燥后,把带有自组装单分子层(SAMs)基片在 120 °C 环境下加热 5 min,以清除残留的溶剂和增进自组装单分子层(SAMs)的化学吸收作用。然后,将 OTS-自组装单分子层(OTS-SAMs)暴露在紫外光中 30 min,这将会改良玻璃基片的润湿性和改变原来的疏水基。

1.2 Sb_2S_3 薄膜的沉积

在 35 °C 条件下,利用自组装沉积法在功能化

ITO 玻璃基片上沉积出硫化锑(Sb_2S_3)薄膜。所用到的原料是三氯化锑 ($\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$),都是分析纯试剂,使用前没有进一步纯化。为防止 Sb^{3+} 离子的水解,将 1.84 g 的 SbCl_3 溶解在 5 mL 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液中,同时将 3.0 g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶解到 20 mL 去离子水中。待 SbCl_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 完全溶解后,将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液逐滴滴入正在搅拌的 SbCl_3 溶液中,接着加入 25 mL 去离子水使溶液总体积为 50 mL,搅拌溶液 5 min,随后滴加氨水使溶液的 pH=3。接着,将覆盖有自组装单分子(SAM)的基片置入溶液中,在 35 °C 的恒温箱中保温 12 h。为了避免溶液中成形的颗粒聚积在基片的表面,基片以 60° 的倾角置入溶液中并使带有自组装单分子(SAM)的一面朝下。沉积结束之后,将基片从溶液中取出,用去离子水重复清洗多遍,在 60 °C 下干燥 3 h,然后在空气中分别在 100, 200, 300 °C 条件下加热 1 h。

1.3 样品的表征

采用日本理学 D/max2550/PC 型 X 射线衍射仪对沉积薄膜进行结晶度和结构分析,测试条件为:铜靶辐射源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),石墨单色器,管压 40 kV,管流 50 mA,扫描速度 10°·min⁻¹,狭缝宽 10 mm,步长 0.02°,测量范围为 10°~60°;用装备有 X 射线能量色散谱(EDS)的荷兰 Quanta 200 型环境扫描电镜(SEM)观察薄膜的尺寸和形貌;采用上海梭伦信息科技有限公司 SL200B 型接触角仪进行实验中相关接触角数据的测量分析。采用美国 Perkin-Elmer Lambda 950 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)在 400~800 nm 波长范围内测量薄膜的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌分析

将所制得样品进行 X 射线衍射分析,见图 1。图 1 是未经热处理的沉积薄膜和在空气中分别在 100、200、300 °C 热处理 1 h 后薄膜的 XRD 图。未热处理的沉积薄膜和经 100 °C 热处理 1 h 后的薄膜除了 ITO 玻璃基片的峰外没有显示出任何特征峰(图 1a 和 b)。图 1 的 c 和 d 分别是所沉积的 Sb_2S_3 薄膜在 200 和 300 °C 热处理 1 h 后的 XRD 图。由图可知,当薄膜在 200 °C 热处理 1 h 后的主衍射峰与正交相 Sb_2S_3 (PDF No.42-1393)的衍射峰相对应,但也

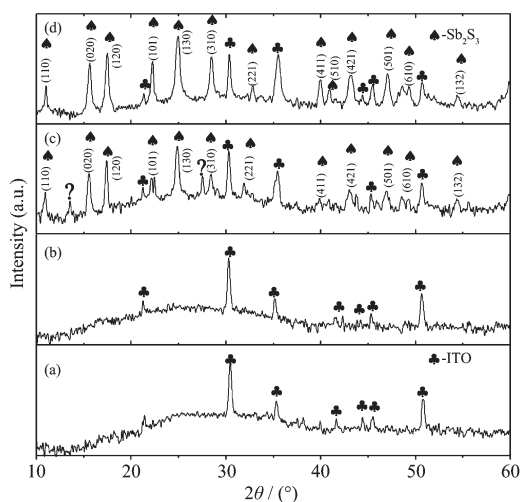


图 1 Sb_2S_3 薄膜的 XRD 图: (a) 未热处理; (b) 100 °C; (c) 200 °C; (d) 300 °C

Fig.1 XRD patterns of the as-deposited (a) and heat treated Sb_2S_3 thin films at 100 °C (b), 200 °C (c) and 300 °C (d) for 1 h in air

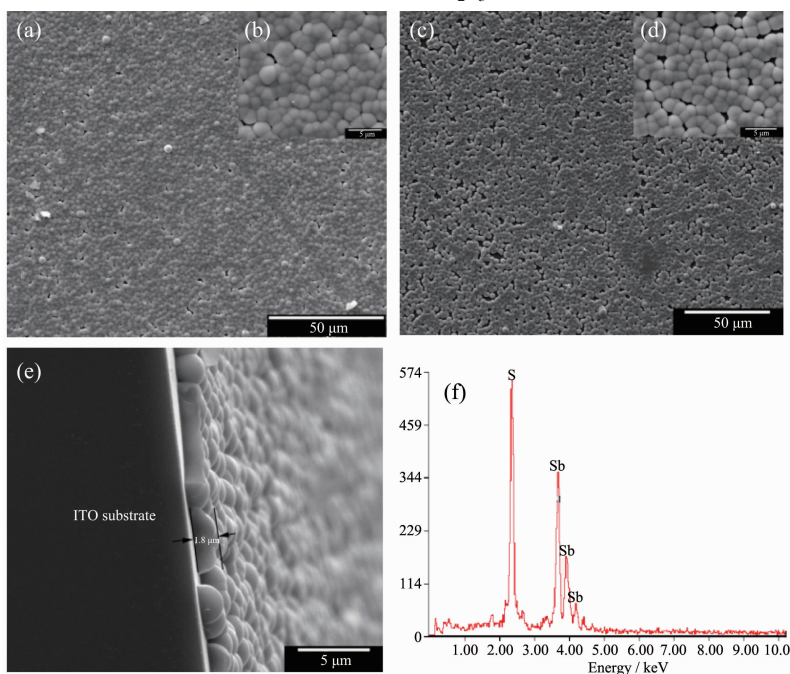


图 2 未热处理的 Sb_2S_3 沉积薄膜的 SEM 照片(a,b), 200 °C 下热处理 1 h 后 Sb_2S_3 薄膜的 SEM 照片(c,d); 200 °C 热处理 1 h 后 Sb_2S_3 薄膜的侧面 SEM 照片(e)和 EDS 图谱(f)

Fig.2 SEM images of the as-deposited (a, b) and heat treated (c, d) Sb_2S_3 thin films at 200 °C for 1 h in air, a lateral SEM image (e) and EDS pattern (f) of the Sb_2S_3 thin films thermally heated at 200 °C for 1 h in air

2.2 沉积时间的影响

为了研究 ITO 玻璃基片上 Sb_2S_3 薄膜的形成过程, 我们把基片浸入溶液中, 通过改变沉积时间的长短来实现。所有的反应温度都为 35 °C, 分别在 4、6、8 和 10 h 沉积的 Sb_2S_3 薄膜结果如图 3 所示。将 ITO 玻璃基片浸入溶液中沉积 4 h 后, 发现有微

存在 2 个未知结构的衍射峰; 而薄膜经 300 °C 热处理 1 h 后的 XRD 图中所有的衍射峰与正交相 Sb_2S_3 的衍射峰相对应。这说明经 200~300 °C 热处理后, 所沉积的非晶态薄膜转化成具有正交晶相结构的多晶薄膜。

利用 SEM 观察所制备薄膜的形貌。图 2a 是未热处理 Sb_2S_3 沉积薄膜的低倍数 SEM 照片, 从图中可以看出 Sb_2S_3 薄膜是由接近球状的颗粒组成, 表面排列十分紧密。图 2b SEM 照片表明紧密排列颗粒的直径大约为 3 μm。在 200 °C 热处理 1 h 后 Sb_2S_3 薄膜的表面形貌没有太大的改变(图 2c, d), 组成薄膜的还是直径为 3 μm 左右的球状颗粒。图 2e 是薄膜的侧面照片, 可以看出薄膜是由厚度约为 1.8 μm 的半球状单层 Sb_2S_3 颗粒组成。从 EDS 图谱(图 2f) 可看出只有 Sb 和 S 两种元素, 而且 Sb 和 S 的原子比为 39:61, 接近于 2:3, 所以得到的产物是 Sb_2S_3 。

米级的球状颗粒随机的分布在基片表面上(图 3a)。从图 3a 中可以看出, 球状颗粒的表面较粗糙, 其直径为 1.5~3 μm。当沉积时间增加到 6 h, 发现单位面积上的颗粒数量增多, 使得颗粒排列更紧密, 如图 3b 所示。当沉积时间持续到 8 h 时, 颗粒的排列更加紧密(图 3c)。当沉积时间达到 10 h 时, 可以观察

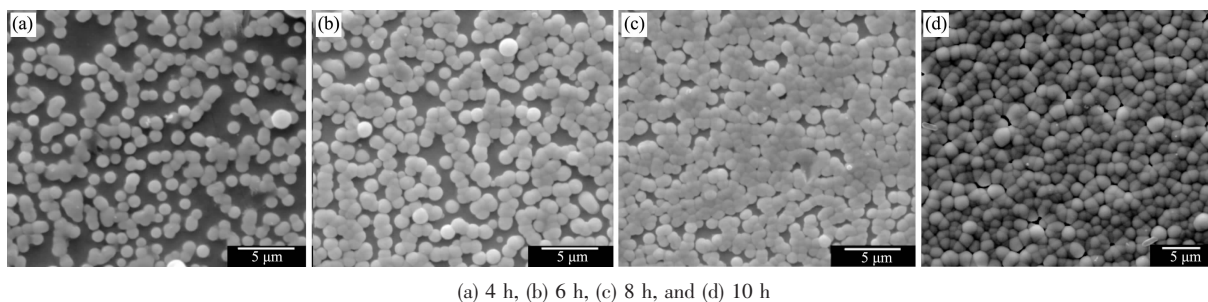


图 3 不同沉积时间下 Sb_2S_3 薄膜的 SEM 显微照片

Fig.3 SEM images of the Sb_2S_3 films as a function of deposition time

到排列十分紧密的颗粒构成了一片密集的薄膜(图 3d)。

2.3 功能化单分子层的影响

图 4a 是在无功能化 ITO 玻璃基片上沉积的 Sb_2S_3 薄膜的 SEM 照片。可以看出,颗粒的形状不清晰而且只有一部分颗粒是球状的。相比之下,在功能化 ITO 玻璃基片上沉积的薄膜是由接近球状的颗粒紧密排列而构成的(图 2a)。由此得出,功能化 OTS 自组装单分子层(SAMs)对薄膜的形成和生长起到了诱导作用。为研究 OTS-SAMs 的作用,测量了未经紫外照射 OTS 功能化的玻璃基片和经紫外光照射后 OTS 功能化玻璃基片的接触角,因为这是一个涉及表面能和表面张力的简单表面分析方法。图 4b 是纯净水滴在未经紫外照射 OTS 功能化的玻

璃基片上的交会角。接触角大概为 108.77° ,表明表面具有疏水性。当 ITO 导电玻璃基片浸入 OTS 溶液中,水解有机硅烷(OTS)是附着在由共价硅氧烷键(Si-O-Si)构成的玻璃基板表面的,它们相互凝结,形成一个由带甲基 SAM 组成的硅甲基群(Si-CH₃),而这个结构是一个疏水基团。因此,纯净水滴不能分散在疏水的自组装单分子层(SAMs)上。当自组装单分子层(SAMs)被紫外光照射后,纯净水滴以大约 10.24° 的交会角分布在基片上,如图 4c 所示,这表明薄膜具有良好的亲水性。被紫外光照射之后,疏水基 Si-CH₃ 被破坏,留在表面上的是活性很强的硅,它遇水立即反应生成极性官能团硅羟基(Si-OH)。硅羟基(Si-OH)具有很强的亲水性质,而且能从溶液中吸附微晶来形成均匀的薄膜。

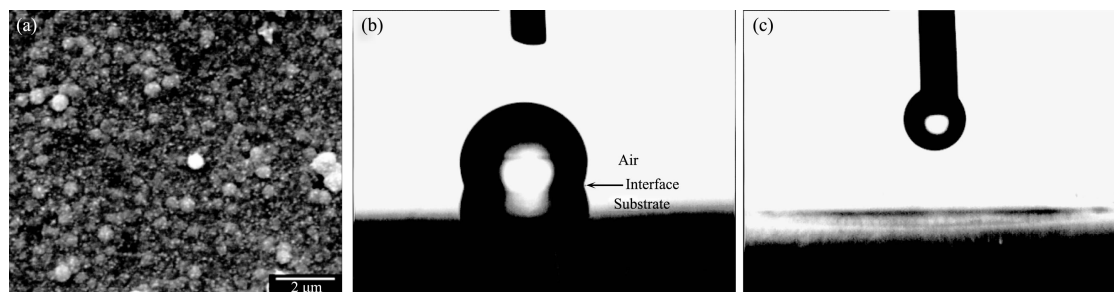
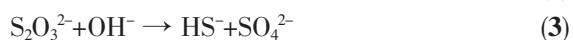


图 4 无功能化 ITO 玻璃基片上沉积的 Sb_2S_3 薄膜的 SEM 照片(a),沉积 OTS 薄膜基片上接触角的照片(b),紫外光照射后的沉积 OTS 薄膜基片上接触角的照片(c)

Fig.4 SEM image of the film deposited on the nonfunctional ITO glass substrate (a), micrograph of the contact angle on the OTS film-deposited substrate (b), micrograph of the contact angle on the OTS film-deposited after exposing to UV light (c)

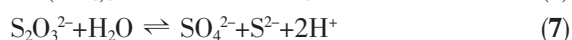
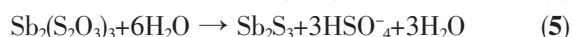
2.4 生长机理

硫代硫酸盐的分解主要取决于溶液中的 pH 值^[24]。在强酸性溶液中,硫代硫酸盐分解产生 S。但是在碱性溶液中,硫代硫酸盐分解生成 S^{2-} 。



在本实验中,沉积溶液是 pH=3 的相对较弱的酸性溶液。因此,溶液中包含通过反应得到的 S 和随后通过还原反应得到的 S^{2-} 。众所周知,硫代硫酸盐可以与一些金属离子(例如 Bi 和 Sb)结合形成配合物。金属-硫代硫酸盐配合物分解之后将形成相应的金属硫化物。因此,我们将均匀 Sb_2S_3 薄膜的可能形成机理描述如下:首先, SbCl_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反

应生成金属-硫代硫酸盐配合物 $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, 接着金属-硫代硫酸盐配合物在溶液中通过水解生成 Sb_2S_3 微晶^[24,25]; 同时, 在反应溶液中 $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ 还会分解产生 Sb^{3+} 和 S^{2-} , 形成一个过饱和溶液。基片上的亲水官能团 Si-OH 从溶液中吸附 Sb_2S_3 。接着, 基片上的 Sb_2S_3 微晶从过饱和溶液中吸附 Sb^{3+} 和 S^{2-} 离子而生长。最后, 紧密排列的球状颗粒形成表面密集的薄膜。其对应的反应方程式:



2.5 光学性能

图 5 是 Sb_2S_3 薄膜在 400~800 nm 波长范围内的紫外光吸收光谱。曲线 5a 代表的是未热处理 Sb_2S_3 沉积薄膜的吸收光谱, 曲线 5b 是在 200 °C 下热处理后 Sb_2S_3 薄膜的吸收光谱。在吸收边沿附近分析得到的光学数据, 用到的公式是: $\alpha = k(h\nu - E_g)^{n/2} / h\nu$, 其中 E_g 是半导体的能带隙, k 和 n 是常数。在包括 Sb_2S_3 的直接转换材料中, n 的值等于 1。如图 6 所示, 由 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 关系得出 E_g 的值, 未热处理 Sb_2S_3 沉积薄膜和在 200 °C 下热处理后 Sb_2S_3 薄膜的禁带宽分别为 2.05 和 1.78 eV。这跟前人利用化学沉积法制备 Sb_2S_3 薄膜的研究结果相似^[13,25], Sb_2S_3 薄膜热处理前后禁带宽的改变是由于晶粒尺寸的变化引起的^[13,15,25]。在接近室温通过液相沉积的 Sb_2S_3 薄膜是由大量纳米微晶组成; 经过热处理后, 纳米微晶长大形成尺寸较大的多晶颗粒。

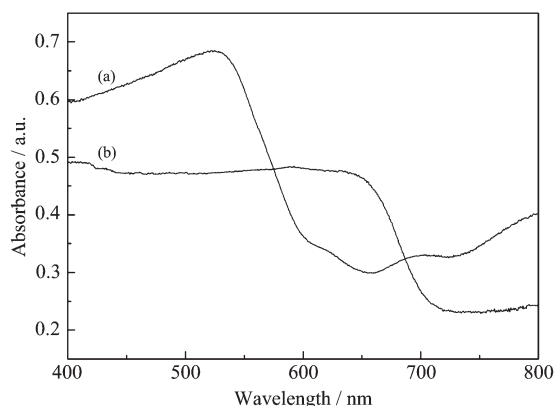


图 5 Sb_2S_3 薄膜的紫外光吸收光谱图: 未热处理(a), 200 °C 下热处理 1 h(b)

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of the as-deposited (a) and heat treated (b) the Sb_2S_3 films at 200 °C for 1 h in air

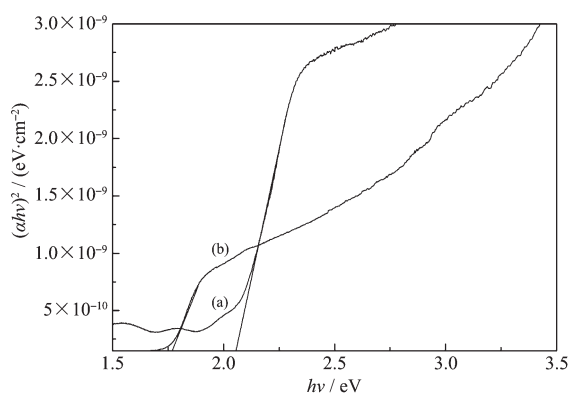


图 6 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 关系图: 未热处理(a), 200 °C 下热处理 1 h (b)

Fig.6 Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of the as-deposited (a) and heat treated (b) the Sb_2S_3 films at 200 °C for 1 h in air

3 结 论

利用自组装单分子层膜技术, 以 SbCl_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为原料, 在接近室温的条件下制备硫化锑 (Sb_2S_3) 薄膜。在空气中 200~300 °C 热处理 1 h 后, 薄膜由非晶态转化成具有正交晶相的多晶结构。光学性能测试表明, 未热处理 Sb_2S_3 薄膜的禁带宽为 2.05 eV, 而在 200 °C 下热处理 1 h 后 Sb_2S_3 薄膜的禁带宽为 1.78 eV。实验结果表明, 在 Sb_2S_3 薄膜形成和生长的过程中, 功能化 OTS 自组装单分子层 (SAMs) 起到了诱导生长的作用。本实验中, 制备 Sb_2S_3 薄膜是用液相沉积法, 这是一种环保且成本低廉的制备固体薄膜的方法, 因此可以用此方法来制备其他半导体或者无机材料薄膜。

参考文献:

- [1] Poudel B, Hao Q, Ma Y, et al. *Science*, **2008**, *320*:634-638
- [2] Avellaneda D, Nair M T S, Nair P K. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*(6):D346-D352
- [3] Wang G M, Yang X Y, Qian F, et al. *Nano Lett.*, **2010**, *10* (3):1088-1092
- [4] Yang R B, Bachmann J, Reiche M, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*(13):2586-2588
- [5] Mitzi D, Yuan M, Liu W, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*(19): 3657-3662
- [6] Guo Y B, Zhang Y J, Liu H B, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*(1):327-330
- [7] Srivastava S K, Pramanik M, Palit D, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*(21):4168-4173

- [8] Desai J, Lokhande C. *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, **181** (1/2): 70-76
- [9] Ghosh C, Varma B P. *Thin Solid Films*, **1979**, **60**(1):61-65
- [10] Dovea D B, Irania R F. *Thin Solid Films*, **1976**, **34**(1):77-81
- [11] Savadogo O, Mandal K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1992**, **26**(1/2):117-136
- [12] Messina S, Nair M, Nair P K. *Thin Solid Films*, **2007**, **515** (15):5777-5782
- [13] Krishnan B, Arato A, Cardenas E, et al. *Appl. Sur. Sci.*, **2008**, **254**(10):3200-3206
- [14] Mane R S, Sankapal B R, Lokhande C D. *Thin Solid Films*, **1999**, **353**(1/2):29-32
- [15] Mane R S, Lokhande C D. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **82**(2): 347-354
- [16] Castro J R, Mahon M F, Molloy K C. *Chem. Vap. Deposition*, **2006**, **12**:601-607
- [17] Killedar V V, Rajpure K Y, Patil P S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, **59**(3):237-241
- [18] Tigău N, Gheorghie C, Rusu G I, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2005**, **351**(12/13):987-992
- [19] Montiimas E, Pazera A. *Thin Solid Films*, **1976**, **34** (1):65-68
- [20] Gao Y F, Koumoto K. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, **5**(5):1983-2017
- [21] TANGuo-Qiang(谈国强), HE Zhong-Liang(贺中亮), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(10):1853-1857
- [22] TAN Guo-Qiang(谈国强), BO Hai-Yan(博海洋), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**, **25**(1):83-86
- [23] Shirahata N, Masuda Y, Yonezawa T, et al. *Langmuir*, **2002**, **18**(26):10379-10385
- [24] Grozdanov I. *Semicond. Sci. Technol.*, **1994**, **9**(6/7/8/9):1234-1241
- [25] Nair M T S, Pena Y, Campos J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(6):2113-2120