化学气相沉积法制备 Sn_2S_3 一维纳米结构阵列

彭跃华 周海青 刘湘衡 何熊武 赵 丁 海 阔
周伟昌 袁华军 唐东升*

(湖南师范大学低维量子结构与调控教育部重点实验室, 物理与信息科学学院, 长沙 410081)

摘要: 运用化学气相沉积法(CVD), 直接以 Sn 和 S 为原料分区加热蒸发, 通过控制温度分布、气压、载气流量和金属铅纳米颗粒分布等宏观实验条件, 成功制备大面积 Sn_2S_3 一维纳米结构阵列. 扫描电子显微镜(SEM)图片显示: Sn_2S_3 一维纳米结构的横向尺度在 100 nm 左右, 长约几个微米. X 射线衍射(XRD)谱显示: 所制备样品的晶体结构属于正交晶系, 沿[002]方向生长. 紫外-可见漫反射谱表明 Sn_2S_3 一维纳米结构是带隙为 2.0 eV 的直接带隙半导体. 讨论了温度分布和金属铅纳米颗粒对 Sn_2S_3 一维纳米结构生长的影响, 并指出其生长可能遵循气-固(V-S)生长机理.

关键词: 一维纳米结构; 阵列; 化学气相沉积法; 三硫化二锡; 气-固生长机理

中图分类号: O643; O649

Preparation of Sn_2S_3 One-Dimensional Nanostructure Arrays by Chemical Vapor Deposition

PENG Yue-Hua ZHOU Hai-Qing LIU Xiang-Heng HE Xiong-Wu ZHAO Ding
HAI Kuo ZHOU Wei-Chang YUAN Hua-Jun TANG Dong-Sheng*

(Key Laboratory of Low-dimensional Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education,
College of Physics and Information Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, P. R. China)

Abstract: We prepared large-area, vertically aligned Sn_2S_3 one-dimensional nanostructure arrays using tin and sulfur powder as reactants on a lead-plated silicon substrate by chemical vapor deposition (CVD). Scanning electron microscopy (SEM) showed that these Sn_2S_3 nanowires had diameters around 100 nm and lengths of several microns. X-ray diffraction (XRD) results indicated that the obtained Sn_2S_3 nanowires were composed of an orthorhombic phase with very good crystallinity, and grow in the [002] direction. Ultraviolet-visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectroscopy revealed that they are direct-bandgap semiconductors with a bandgap of 2.0 eV. The growth of Sn_2S_3 nanowires is governed by the vapor-solid (V-S) growth mechanism, and the Pb atoms present in the lattice as substitutional atoms instead of on the tips of nanowires as catalyst particles.

Key Words: One-dimensional nanostructure; Array; Chemical vapor deposition; Sn_2S_3 ;
Vapor-solid growth mechanism

Received: October 25, 2010; Revised: January 10, 2011; Published on Web: March 14, 2011.

* Corresponding author. Email: dstang@hunnu.edu.cn; Tel: +86-731-88873055.

The project was supported by the Program for New Century Excellent Talents in Ministry of Education, China (NCET-07-0278), Excellent Youth Foundation of Hunan Scientific Committee, China (08JJ1001), Natural Science Foundation of Hunan Province, China (07JJ6009) and Program for Excellent Talents in Hunan Normal University, China (070623).

教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0278)、湖南省杰出青年基金(08JJ1001)、湖南省自然科学基金(07JJ6009)和湖南师范大学青年优秀人才培养计划(070623)资助

1 引言

锡能形成多种二元硫化物,如一硫化锡(SnS)、二硫化锡(SnS_2)和三硫化二锡(Sn_2S_3)等.它们都是重要的半导体材料,具有良好的光电性能,近年来逐渐引起了人们的重视.¹⁻⁴ Sn_2S_3 的结构是由 $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6$ 八面体和 Sn^{II} 离子连接而成的线性结构. Sn_2S_3 晶体为灰色,属正交晶系,一般呈 n 型,有很高的各向异性导电性,其光电特性主要依赖于它的晶体结构和化学计量比.^{5,6} Sn_2S_3 可用于构筑光伏器件,产生和探测红外线等领域.^{3,7,8} 制备 Sn_2S_3 的原料分布广、无地域性、价格低廉,有巨大的市场潜力和应用前景.

随着科学技术的不断发展,人类对材料的结构及物性设计和开发进入纳米层次.当材料的维度进入纳米层次时,将表现出不同于其体材料的物理和化学性质.近年来国内外已有很多锡硫化物纳米材料的相关报道. Tenne 研究组⁹通过激光烧蚀二硫化锡体相粉末成功制备了类似富勒烯结构的二硫化锡纳米颗粒. Qian^{10,11}及 Yang¹²等采取溶剂热法、氧化铝模板法成功合成 SnS_2 纳米带及纳米管等一维纳米结构. Price 等¹³通过 SnCl_4 和 H_2S 反应,采用常压化学气相沉积法在不同温度下制备了 SnS_2 纳米片、 Sn_2S_3 纳米棒和 SnS 纳米颗粒薄膜. López 等⁷采用喷雾热解沉积法获得了 Sn_2S_3 薄膜材料,并对其光学性能进行了测试. Chen 等¹⁴采用电化学方法成功制备 Sn_2S_3 三维纳米棒网络结构薄膜,并表征了其光学和电学性质.但锡的硫化物一维纳米结构的可控制备、自组装,尤其是通过偏离化学计量比实现其光电性能的精确调控,还有待系统深入地研究.

本文分析化学气相沉积法中宏观实验条件(反应物配比、温度分布、气压、载气流量以及催化剂等)对锡硫化物的组分和形貌的影响,实现锡硫化物纳米结构的组分和形貌可控制备,获得横向尺度在100 nm左右,长约几个微米的 Sn_2S_3 一维纳米结构阵列.在对其晶体结构和能带结构表征的基础上,对 Sn_2O_3 一维纳米结构生长所遵循的生长机理进行了讨论.

2 实验

2.1 主要试剂和仪器

试剂: Sn 粉,含量 $\geq 99.5\%$,国药集团化学试剂有限公司; 升华硫,化学纯,天津市大茂化学试剂厂; 丙酮,分析纯,湖南省株洲市化学工业研究所; 无水乙醇,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限

公司.

2.2 衬底准备

实验采用硅片作基底($4-12\ \Omega\cdot\text{cm}$, n 型, (100)晶面).在丙酮、酒精中超声清洗后,再用氧等离子体处理,通过磁控溅射镀膜系统(FZJ-ZDC280A1,海康创业)在部分硅基片表面沉积一层约30 nm厚的铅膜.

2.3 实验装置

化学气相沉积装置主要由水平管式炉(CVD(D)-04/60/3,合肥日新)、气路控制系统和真空系统等组成.^{15,16} 石英管炉膛内径为40 mm,长约1250 mm.气路控制系统由质量流量计精确控制气体流量(D07-7B, $0.1\ \text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$,北京七星华创).水平管式炉中有三段温区(每段温区长约为20 cm),每段温区可分别独立进行控温,从而可以较为精确地控制生长室内的温度分布.真空系统由机械泵、针阀及压力表等部分组成,可以通过调节针阀来控制机械泵的抽气速率,从而实现对生长室内的气压进行调节.

2.4 样品制备

用电子天平称取一定量分析纯的锡粉和硫粉,分别置于瓷舟中并均匀铺开.将装有硫粉的瓷舟放至第一温区的中心,盛有锡粉的瓷舟放至第三温区的中心,而收集样品的硅基片根据需要可放置在锡源的上游或下游.先启动机械泵抽走管内的空气,再充入氩气至 $1.01\times 10^5\ \text{Pa}$,几分钟后重新抽空管内气体,重复几次,尽量减少粉末中及管壁所吸附的空气.启动加热炉,通过温控系统将锡源所在的第三温区和硫源所在的第一温区加热并稳定在设定温度.然后往石英管中通入氩气作为载气,氩气从第一温区流向第三温区,调节质量流量计控制载气流量,调节针阀控制抽气速率,使石英管内气压维持在所需压强.待生长结束后,关闭载气,停止加热,并继续用机械泵抽走管内的气体,让样品随炉冷却.硅衬底上的沉积物就是我们所要收集的样品.

2.5 样品的表征及测试

利用扫描电子显微镜(SEM)表征在不同实验条件下获得的锡硫化物的表面形貌;利用X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15405\ \text{nm}$)表征样品的成分和晶体结构(Y2000, 丹东奥龙);利用SEM自带的X射线能量色散谱仪(EDS)表征样品的成分(Hitachi S-4800, 日本日立);利用配备60 mm积分球的紫外-可见

(UV-Vis)分光光度计表征样品的漫反射系数 (Perkin Elmer Lambda 750, 美国珀金埃尔默仪器公司), 从而获得其能带结构信息。

3 结果与讨论

图1给出了以Sn粉和S粉(3:2, 质量比)为反应物源, S粉所在的第一温区的温度为 115°C , Sn粉所在的第三温区的温度为 600°C , 载气为氩气($150\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), 生长室内压强为 0.02 MPa 时, 硅基片上没有铅纳米颗粒时所收集金黄色样品的SEM图像。所制备的样品为大面积内均匀致密、类似花瓣状纳米片的自组装结构, 纳米片的厚度约为几十个纳米, 宽度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

图1所示样品的X射线衍射谱见图2。与 SnS_2 多晶标准衍射峰相比较(PDF卡, No. 83-1705), 这些衍射峰分别对应于六方晶系 SnS_2 的(001)、(100)、(002)、(003)、(110)、(111)、(004)等晶面衍射峰。除(001)晶面衍射峰及其(002)、(003)和(004)晶面多级

衍射峰外, 其它衍射峰都显著减弱, 说明纳米片具有沿[001]方向取向排列优势的自组装结构。该X射线衍射谱中并没有出现其他的衍射峰, 而且衍射峰非常锐利, 说明所制备纳米片的相纯度和结晶度都比较高。X射线能量色散谱分析显示, 图1所示样品中仅包含元素S和Sn, 且其原子比为 $67.54/32.46=2.08$ 。因此, 可以确认我们所制备的花瓣状纳米片是六方结构的 SnS_2 , 其晶格常数 $a=0.3638\text{ nm}$, $c=0.5880\text{ nm}$ 。由于 SnS_2 纳米片是在锡源的气流上游位置所收集, 样品生长处锡原子浓度相对较低, 引起生长过程中硫过剩, 从而导致所收集 SnS_2 中元素S和Sn的原子比略大于化学剂量比2。

图3给出了 SnS_2 纳米片的 $[F(R)hv]^2-hv$ 关系谱图, $F(R)=(1-R)^2/(2R)=\alpha/S$, 是 Kubelka-Munk 函数, 其中 R 、 α 、 S 和 hv 分别是漫反射系数、吸收系数、散射系数和光子能量。假设样品对不同能量光子的散射系数基本相同, 图3给出的就是 $(\alpha hv)^2-hv$ 关系谱图^[17]。由于在高能光子端 $[F(R)hv]^2$ 与 hv 趋向线性关

图1 硅基片上无Pb纳米颗粒时所制备自组装花瓣状 SnS_2 纳米片的SEM图像

Fig.1 SEM images of self-assembly SnS_2 nanoflakes prepared on the silicon substrate without Pb nanoparticles
(a) low-magnification; (b) high-magnification

图2 图1所示 SnS_2 纳米片的X射线衍射谱和多晶 SnS_2 的X射线衍射标准谱

Fig.2 XRD pattern of SnS_2 nanoflakes as shown in Fig.1 and the standard XRD pattern of polycrystal hexagonal SnS_2

图3 SnS_2 纳米片的 $[F(R)hv]^2-hv$ 谱图

Fig.3 Plot of $[F(R)hv]^2$ versus photon energy (hv) of SnS_2 nanoflakes

R is the diffuse reflectance ratio, and $F(R)=(1-R)^2/(2R)$ is Kubelka-Munk function.

图4 硅基片上镀有30 nm铅膜时所制备的自组装 Sn_2S_3 纳米线阵列的SEM图像

Fig.4 SEM images of self-assembly Sn_2S_3 nanowire arrays prepared on the silicon substrate with 30 nm Pb film

(a) low-magnification; (b) high-magnification

系: $[F(R)hv]^2 = A(hv - E_g)$, 其中 A 为比例系数, E_g 为禁带宽度, 因此, SnS_2 纳米片是直接带隙半导体. 其能隙可以通过把高能光子端的线性关系外延到 $[F(R)hv]^2 = 0$ 处, 与 hv 轴的交点值 2.46 eV 即为 SnS_2 纳米片的能隙宽度.¹⁷

当硅基片上镀有一层厚约为 30 nm 的铅膜, 而其它宏观实验条件都相同. 即源物质 Sn 粉和 S 粉的质量比为 3:2, S 粉所在第一温区的温度为 115 °C 左右, Sn 粉所在第三温区的温度为 600 °C, 载气为氩气 ($150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), 生长室内压强为 0.02 MPa 时, 置于金黄色 SnS_2 纳米片生长区的镀铅硅基片上沉积有褐灰色样品. 其 SEM 图像显示(图4), 所生长的样品为大面积、直径为 100 nm 左右、长约几个微米、排列致密的纳米线阵列. 而处在相同位置、没有铅纳米膜的硅基片上所沉积的仍然是金黄色的 SnS_2 纳米片.

图4所示样品的X射线衍射谱如图5所示. 与 Sn_2S_3 多晶标准衍射峰相比较(PDF卡, No. 72-31), 这

图5 图4所示 Sn_2S_3 纳米线阵列的X射线衍射谱和多晶 Sn_2S_3 的X射线衍射标准谱

Fig.5 XRD pattern of Sn_2S_3 nanowire arrays as shown in Fig.4 and the standard XRD pattern of polycrystal orthorhombic Sn_2S_3

些衍射峰分别对应于正交晶系 Sn_2S_3 的(130)、(011)、(111)、(121)、(201)、(211)、(221)、(141)、(051)、(161)、(002)、(421)、(122)、(132)和(242)等晶面衍射峰. 除(002)衍射峰外, 其它衍射峰都显著减弱, 说明纳米线阵列具有沿[002]方向取向排列优势. 该X射线衍射谱中并没有出现其他的衍射峰, 而且衍射峰非常锐利, 说明所制备纳米线阵列的相纯度和结晶度都比较高. X射线能量色散谱分析显示, 图4所示样品中仅包含元素S、Sn和Pb, 且硫锡原子比约为1.50. 因此, 可以确认所制备的样品是沿[002]方向生长的正交 Sn_2S_3 纳米线阵列, 其晶格常数 $a=0.8864 \text{ nm}$, $b=1.4020 \text{ nm}$, $c=0.3747 \text{ nm}$.

图6给出了 Sn_2S_3 纳米线阵列的 $[F(R)hv]^2 - hv$ 关系谱图, 由于在高能光子端 $[F(R)hv]^2$ 与 hv 趋向线性关系: $[F(R)hv]^2 = A(hv - E_g)$, 因此, Sn_2S_3 纳米线是直接带隙半导体, 其能隙宽度约为 2.0 eV.

SEM 照片显示, 在 Sn_2S_3 纳米线的顶端并不存在球状催化剂纳米颗粒. 对纳米线的顶端和侧面分别进行X射线能量色散谱分析, 发现纳米线的顶端

图6 Sn_2S_3 纳米线的 $[F(R)hv]^2 - hv$ 谱图

Fig.6 Plot of $[F(R)hv]^2$ versus photon energy hv of Sn_2S_3 nanowire arrays

部位铅含量的原子分数仅为 1.54%, 低于纳米线中部的 2.08%; 纳米线顶部的硫锡原子比为 1.80, 中部为 1.69, 均高于其化学计量比 1.5。因此, Sn_2S_3 纳米线生长过程中可能遵循气-固(V-S)生长机理, 而不是催化剂纳米颗粒主导下的气-液-固(V-L-S)生长机理。生长过程中, 纳米线的顶端并不存在铅纳米颗粒, 而是铅原子从纳米线的底部逐步向纳米线的顶端扩散。由于样品收集区位于硫源的下游、锡源的上游, Sn_2S_3 纳米线生长点附近的硫原子浓度远高于锡原子浓度, 引起纳米线中硫锡原子比高于其化学计量比。纳米线中过剩的硫原子又不断蒸发, 导致纳米线中的硫锡原子比低于纳米线顶端的硫锡原子比。由于 Sn_2S_3 纳米线中硫锡原子比大于其化学计量比, 铅原子在 Sn_2S_3 晶格中可能以替位杂质原子存在于锡原子位置。

在紧邻金黄色 SnS_2 纳米片生长区、更靠近锡源的高温区, 没有铅纳米颗粒的硅基片收集到褐灰色沉积物。经 SEM 和 XRD 表征可知, 沉积物为 Sn_2S_3 纳米棒。与 Price 等^[13]报道的结果相同。他们通过 SnCl_4 和 H_2S 反应, 采用常压化学气相沉积法在 475 °C 制备了 SnS_2 纳米片、525 °C 制备了 Sn_2S_3 纳米棒和 545 °C 制备了 SnS 纳米颗粒薄膜。但该区生长的纳米线在基片上随机排列, 没有取向优势, 而且横向尺度分布范围广。因此, 当基片上存在 Pb 纳米颗粒时, 能显著降低 Sn_2S_3 一维纳米结构的生长温度, 同时在基片上形成更多的生长核, Sn_2S_3 一维纳米结构在竞争生长的过程中取向排列, 形成 Sn_2S_3 一维纳米结构阵列。在锡源的下游也存在 S 与 Sn 直接化合的区域, 但在该区域内, 硫原子浓度将明显低于锡原子浓度。该区域内制备的 SnS_2 纳米片和 Sn_2S_3 一维纳米结构存在较多的 S 空位。因此, 采用化学气相沉积法直接合成锡的硫化物, 能有效调控其锡空位浓度或硫空位浓度, 从而实现对其相关物理性能的调控。

4 结 论

运用化学气相沉积法, 直接以 Sn 和 S 为原料分区加热蒸发, 通过控制反应物配比、温度分布、气压、载气流量和催化剂等宏观实验条件, 成功制备大面积、横向尺度在 100 nm 左右、长约几个微米的 Sn_2S_3 一维纳米结构阵列。晶格结构表征显示, 所制

备样品的晶体结构属于正交晶系, 沿[002]方向取向生长; 电子结构表征表明 Sn_2S_3 一维纳米结构是带隙为 2.0 eV 的直接带隙半导体。对不同宏观实验条件下制备的样品进行表征, 发现锡的硫化物纳米结构的形貌和微结构敏感依赖于生长点的温度和金属杂质原子。金属铅原子的出现能显著降低 Sn_2S_3 一维纳米结构的生长温度, 增加成核数量。由于 Sn_2S_3 一维纳米结构的顶端不存在球形催化剂颗粒, 因此其生长遵循气-固生长机理。

References

- (1) Zhu, H. L.; Yang, D. R.; Zhang, H. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 2686.
- (2) Yue, G. H.; Wang, W.; Wang, L. S.; Wang, X.; Yan, P. X.; Chen, Y.; Peng, D. L. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *474*, 445.
- (3) Salah, H. B. H.; Bouzouita, H.; Rezig, B. *Thin Solid Films* **2005**, *480-481*, 439.
- (4) Hickey, S. G.; Waurisch, C.; Rellinghaus, B.; Eychmuller, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14978.
- (5) Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- (6) Khadraoui, M.; Benramdane, N.; Mathieu, C.; Bouzidi, A.; Miloua, R.; Kebbab, Z.; Sahraoui, K.; Desfeux, R. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 297.
- (7) López, S.; Granados, S.; Ortiz, A. *Semicond. Sci. Technol.* **1996**, *11*, 433.
- (8) Lofersky, J. J. *J. Appl. Phys.* **1956**, *27*, 77.
- (9) Hong, S. Y.; Popovitz-Biro, R.; Prior, Y.; Tenne, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10470.
- (10) An, C. H.; Tang, K. B.; Shen, G. Z.; Wang, C. R.; Yang, Q.; Hai, B.; Qian, Y. T. *J. Cryst. Growth* **2002**, *244*, 333.
- (11) Chen, D.; Shen, G. Z.; Tang, K. B.; Liu, Y. K.; Qian, Y. T. *Appl. Phys. A* **2003**, *77*, 747.
- (12) Ji, Y. J.; Zhang, H.; Ma, X. Y.; Xu, J.; Yang, D. R. *J. Phys.-Condens. Matter* **2003**, *15*, L661.
- (13) Price, L. S.; Parkin, I. P.; Hardy, A. M. E.; Clark, R. J. H.; Hibbert, T. G.; Molloy, K. C. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1792.
- (14) Chen, B.; Xu, X. H.; Wang, F.; Liu, J. J.; Ji, J. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 400.
- (15) Zeng, C. L.; Tang, D. S.; Liu, X. H.; Hai, K.; Yang, Y.; Yuan, H. J.; Xie, S. S. *Acta Physica Sinica* **2007**, *56*, 6531. [曾春来, 唐东升, 刘星辉, 海阔, 羊亿, 袁华军, 解思深. 物理学报, **2007**, *56*, 6531.]
- (16) Liu, X. H.; Tang, D. S.; Zeng, C. L.; Hai, K.; Xie, S. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, *23*, 361. [刘星辉, 唐东升, 曾春来, 海阔, 解思深. 物理化学学报, **2007**, *23*, 361.]
- (17) Smith, W.; Zhang, Z. Y.; Zhao, Y. P. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2007**, *25*, 1875.