

PbSe 纳米晶薄膜制备以及其光电特性研究

周凤玲^{1,2}, 李效民¹, 高相东¹, 邱继军¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 以 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 Na_2SeSO_3 分别作为铅源和硒源, 采用化学浴法在玻璃衬底上沉积 PbSe 纳米晶薄膜. 采用 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 原子力显微镜(AFM), 透射光谱以及在光脉冲下的电流-时间曲线($i-t$)对纳米薄膜材料结构和性能进行了表征. 结果表明, 薄膜的结晶质量随络合剂浓度升高而提高, 薄膜的光学吸收边从体材料的 $5\mu\text{m}$ 蓝移至 $1\mu\text{m}$ 左右, 经过退火处理薄膜吸收边红移. 退火处理引起薄膜电阻显著降低, $i-t$ 测试曲线表明经过较低氧压退火处理的纳米晶薄膜具有较快的光电导性能, 而在空气气氛中退火的薄膜则出现慢光电导性能.

关键词: PbSe; 红外探测器; 化学浴; 纳米晶薄膜

中图分类号: O472

文献标识码: A

Low-cost Preparation and Photoelectric Property Study of PbSe Nanocrystalline Films

ZHOU Feng-Ling^{1,2}, LI Xiao-Min¹, GAO Xiang-Dong¹, QIU Ji-Jun¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the China Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: PbSe nanocrystalline films were deposited on glass substrates by chemical bath using the $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ solution and Na_2SeSO_3 solution as the reactants. Effect of the concentration of complexing agent ($[\text{OH}^-]$) in the chemical bath on the crystal structure, morphology and electric-optical property of the film were investigated. The results indicate that crystal size of the film is about 10nm which is correlated with the complexing agent concentration. With low concentration of $[\text{OH}^-]$, the film is uniform and compact, whereas it becomes loose and discontinuous with high concentration of $[\text{OH}^-]$. Optical transmission spectra show a blue shift of the absorption edge from $5\mu\text{m}$ to $1\mu\text{m}$ in the as-grown films, and the absorption edge moves to longer wavelength after annealing at 300°C . The as-grown film shows a huge sheet resistant ($>10\text{G}\Omega$), and the sheet resistant obviously decrease to $10\text{k}\Omega \sim 100\text{M}\Omega$ after annealing in air and in oxygen. Electro-optical performance is studied by measuring the current *vs* time ($i-t$) curve at a signal of light pulse. The $i-t$ curves indicate an obvious photoelectrical response in nanocrystalline films at the presence of light. The film annealed in air has a slow-electro-optical performance, whereas the film annealed in oxygen has a fast response.

Key words: PbSe; infrared detector; chemical bath; nanocrystalline films

由于纳米晶态半导体粒子具有大的表面体积比、高的活性、特殊的电学性质和独特的光学性质引起了科学界的广泛关注. 作为重要的半导体材料, PbSe 纳米晶体可应用于光电子学、生物物理学、荧光显微镜学中. PbSe 禁带窄、量子效率高、具有良好的光电效应、噪声低、对外界条件的影响反应比较灵敏, 广泛应用于红外探测器、红外二维成像显示器、光电阻

器、光发射器以及喷射激光等.

近年来, PbSe 纳米晶的制备研究^[1-3]已有不少报道, 研究热点主要集中在 PbSe 量子点^[4,6]及纳米枝晶^[7]的制备上. 研究表明 PbSe 粒径减小到纳米尺寸($<70\text{nm}$)^[8-9]时, 具有明显的量子效应. 纳米晶薄膜的性能强烈依赖于晶粒尺寸、表面粗糙度^[10], 要制备性能好的器件, 必需具有高质量的 PbSe 薄膜, 而目

前对薄膜研究主要侧重于纳米晶粒的研究,所获得的薄膜多数存在着疏松、不致密的现象^[1,11].此外,PbSe 薄膜材料作为传统的红外探测器材料研究比较多,但是对 PbSe 纳米晶薄膜的光谱特性以及光电特性的研究较少,有待于进一步的深入研究.

本工作采用化学浴的制备方法,以硒粉作为原料制备了致密的 PbSe 纳米晶薄膜,并对薄膜进行了敏化;研究了所得膜层的结晶质量、表面形貌和光电学性能,考察了络合剂浓度、退火气氛和退火温度等对薄膜形貌和光学性能的影响,并研究了纳米晶薄膜光电导性能.

1 实验

实验采用的原料为分析纯的醋酸铅、氢氧化钠、亚硫酸钠、硒粉,衬底为普通载玻片.反应在水浴恒温箱(比朗仪器 DC-0506 低温恒温槽)中进行.

制备 PbSe 的反应原料之一硒代亚硫酸钠(Na_2SeSO_3)不稳定,易分解.制备方法如下:称取 31.5g 的亚硫酸钠溶解于 500mL 的蒸馏水中,加入 6g 的硒粉,70℃ 恒温反应 12h,即可得到 0.15mol/L 硒代亚硫酸钠溶液.

试验采用氢氧化钠(NaOH)作为络合剂,首先称取氢氧化钠溶解在水中,加入醋酸铅,充分搅拌以后加入 Na_2SeSO_3 溶液.调节溶液浓度,使 $[\text{Pb}^{2+}] = 0.05\text{mol/L}$, $[\text{Se}^{2-}] = 0.05\text{mol/L}$, $[\text{OH}^-] = 0.4 \sim 1.2\text{mol/L}$.然后将清洗干净的载玻片玻璃衬底置于溶液中,在 10℃ 保温反应 20h.反应完全后,取出衬底,去离子水反复清洗,氮气吹干,在干燥箱中保存.

采用上述方法制备的 PbSe 薄膜分别在空气和可调节氧压的真空炉中进行敏化退火处理.敏化时间为 15s ~ 1h,敏化温度为 200 ~ 500℃.

用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)分析 PbSe 薄膜的晶体结构和表面断面形貌.用透射光谱分析膜层的光学性能,以载玻片作为透射光谱测试的参比.光电响应特性采用全光谱光脉冲下的 $i-t$ (电流-时间)曲线表征.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构及表面形貌分析

图 1 是 $[\text{OH}^-] = 0.6, 0.8\text{mol/L}$ 条件下制备的 PbSe 薄膜的 XRD 图谱,图中的强衍射峰分别对应于 PbSe 晶体的 (111)、(200)、(220) 和 (222) 晶面,与

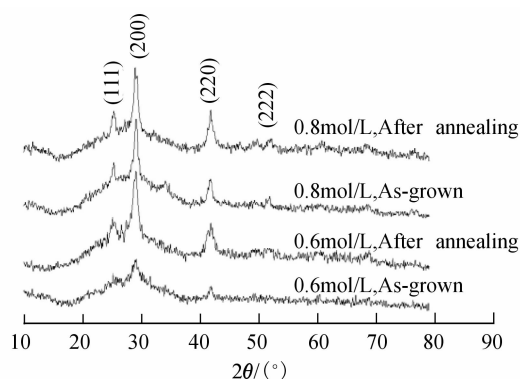


图 1 不同 $[\text{OH}^-]$ 浓度生长 PbSe 纳米晶薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of PbSe nanocrystalline films prepared with different concentrations of $[\text{OH}^-]$

JCPDS 卡片数据一致(JCPDS No. 06-0354).通过 (200) 峰的半高宽,由谢乐公式计算得出粒径尺寸约为 10 ~ 15nm,表明得到的薄膜为纳米晶结构.提高络合剂 $[\text{OH}^-]$ 浓度和退火处理,引起了衍射峰半高宽减小和衍射峰强度增强,说明薄膜的结晶质量得到改善.

图 2 为 PbSe 薄膜表面和截面的微观形貌图片,膜层的厚度为 100nm 左右.从图中可以看出,薄膜主要由纳米晶团聚而成的颗粒组成,当络合剂浓度小于 0.8mol/L 时(图 2A, B),膜层致密平滑、无孔洞存在;络合剂浓度大于 0.8mol/L 时,薄膜团聚体之间形成微裂缝、膜层疏松(图 2C, D, E).特别是当 $[\text{OH}^-] = 1.6\text{mol/L}$ 时,颗粒之间分离,形成不连续的岛状结构膜层,薄膜表面严重恶化(图 2F).

图 3(a)、(b)分别为在 $[\text{OH}^-] = 0.6$ 和 1.0mol/L 条件下制备的薄膜的原子力显微镜(AFM)图像.从图中可以看出, $[\text{OH}^-] = 0.6\text{mol/L}$ 条件制备的 PbSe 薄膜, $Z_{\text{RMS}} \sim 2.06\text{nm}$, $Z_{\text{Avg}} \sim 1.56\text{nm}$,表面比较致密、平整; $[\text{OH}^-] = 1.0\text{mol/L}$ 条件制备的 PbSe 薄膜,表面起伏较大, $Z_{\text{RMS}} \sim 6.50\text{nm}$, $Z_{\text{Avg}} \sim 4.94\text{nm}$.

以上结果表明,络合剂浓度高时,薄膜具有较高的结晶质量,薄膜结构疏松,不连续;而络合剂浓度较低时,薄膜结晶质量较差,结构致密,均一性良好.这主要归因于在高络合剂溶液和低络合剂溶液中薄膜生长成核的原理不同^[6,12].在低浓度的络合剂下,溶液中形成一种氢氧化中间物的胶体,导致生成较小的晶粒;在高浓度的络合剂下,晶粒以离子-离子形式生长获得较大粒径的晶粒^[12].

2.2 PbSe 纳米晶薄膜的光谱特性

图 4 为不同 $[\text{OH}^-]$ 浓度下生长的 PbSe 薄膜的透射光谱.体材料的 PbSe 室温下的禁带宽度为 0.28eV,吸收边位于 5 μm 处^[13].由图 4 可见,未经

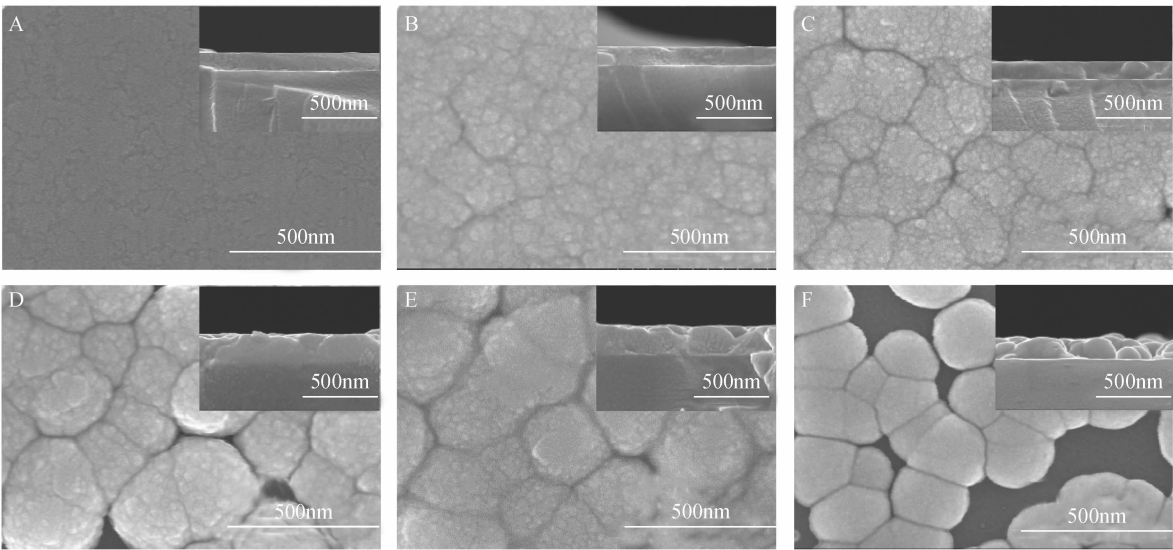


图 2 不同 $[\text{OH}^-]$ 浓度生长 PbSe 纳米晶薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of PbSe nanocrystalline films prepared with different concentrations of $[\text{OH}^-]$
A: $[\text{OH}^-] = 0.4 \text{ mol/L}$; B: $[\text{OH}^-] = 0.6 \text{ mol/L}$; C: $[\text{OH}^-] = 0.8 \text{ mol/L}$; D: $[\text{OH}^-] = 1.0 \text{ mol/L}$;
E: $[\text{OH}^-] = 1.2 \text{ mol/L}$; F: $[\text{OH}^-] = 1.6 \text{ mol/L}$

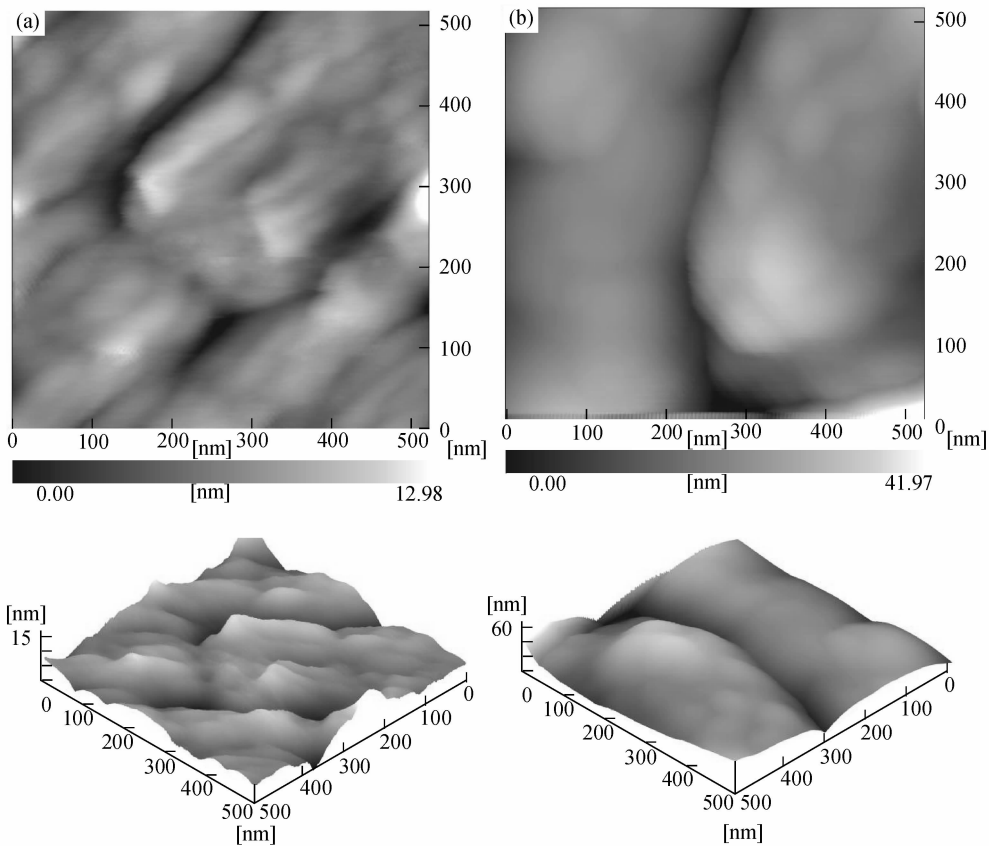


图 3 不同 $[\text{OH}^-]$ 浓度生长 PbSe 纳米晶薄膜的 AFM 图片

Fig. 3 AFM images of PbSe nanocrystalline film prepared with different concentrations of $[\text{OH}^-]$
(a) $[\text{OH}^-] = 0.6 \text{ mol/L}$; (b): $[\text{OH}^-] = 1.0 \text{ mol/L}$

退火的 PbSe 纳米晶薄膜的吸收边蓝移到近红外光区 (800 ~ 1000nm), 对应于禁带宽度为 1.28 ~ 1.00eV, 这归因于纳米材料的量子效应^[14]. 当粒子的大小从

宏观尺度减小到纳米尺度时, 半导体材料出现能带变宽的现象. PbSe 的电子和空穴有效质量小 ($0.03m_0$ 和 $0.034m_0$), 其激子波尔半径 (R_{ex}) 可达

66nm^[9,15], 因此 PbSe 纳米晶薄膜表现出明显的量子效应. 根据 XRD 图谱, 由谢乐公式计算得到的纳米晶尺寸 10 ~ 15nm, 理论计算^[14] 得到禁带蓝移到 810 ~ 1400nm, 与光谱测试得到的结果基本一致.

图 4 透射光谱表明, 随着络合剂浓度的提高, 薄膜的吸收边红移; 图 5 是经过 300℃ 退火处理薄膜的透射光谱, 与未退火的纳米晶薄膜相比, 经过退火的薄膜吸收边发生红移. 这是由于提高络合剂[OH⁻]浓度和退火处理引起了晶粒的长大^[12], 量子效应减小^[9], 薄膜的禁带宽度变窄.

2.3 PbSe 纳米晶薄膜的敏化以及光电特性

未经退火处理的 PbSe 纳米晶薄膜电阻值很高 (>10GΩ), 一方面是由于薄膜中存在大量的晶粒间界, 对电子运动有着强烈的散射作用; 另一方面是薄膜结晶质量差, 存在大量微晶, 因此造成纳米晶薄膜电阻极大^{[16]354-364}. 经测试这种未经退火处理的薄膜在光照下无光电响应, 这与体材料的研究结果一致^[17].

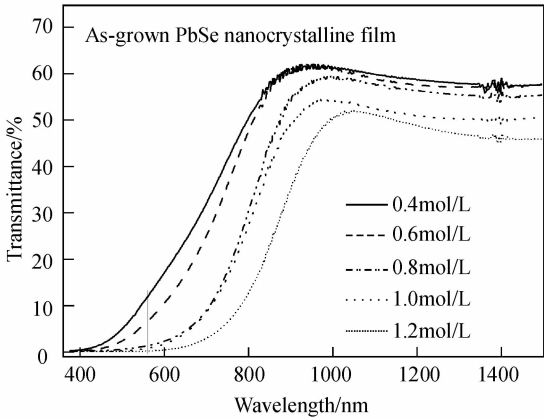


图 4 不同[OH⁻]浓度下生长的 PbSe 纳米晶薄膜的透射光谱
Fig. 4 Transmission spectra of as-grown PbSe films prepared with different concentrations of [OH⁻]

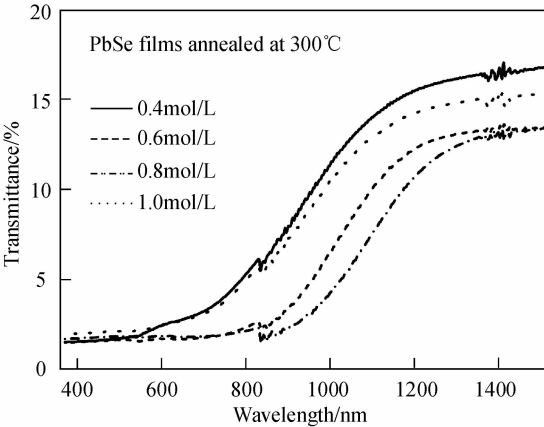


图 5 300℃ 退火处理的 PbSe 纳米晶薄膜的透射光谱
Fig. 5 Transmission spectra of PbSe nanocrystalline films annealed at 300℃

研究发现, 致密的纳米晶薄膜经过短暂的退火处理, 电阻显著降低, 而疏松结构的纳米晶薄膜 ([OH⁻] ≥ 1.2mol/L) 退火前后阻值都相当大 (>10GΩ). 致密的纳米晶薄膜在空气气氛中退火 30s, 薄膜面电阻降低至 100kΩ 左右; 在较低的氧压中退火处理, 随退火温度升高, 薄膜的面电阻值呈下降趋势, 阻值从 10kΩ ~ 100MΩ 不等 (图 6). 这与体材料随退火温度升高电导率先减小后增大的变化规律不同^[18], 原因可能是由于在纳米晶薄膜中, 决定电阻的主要因素不是载流子浓度, 而是薄膜中大量的晶粒间界形成的势垒^[16]. 退火过程引起晶粒长大, 降低了晶粒间界势垒, 因此引起薄膜电阻的降低.

薄膜的光电导性能采用光脉冲下薄膜的 *i* - *t* (电阻-时间) 曲线表征, 光脉冲信号以及样品的 *i* - *t* 曲线如图 7 所示. 从图中可以看出, 薄膜在光脉冲信号下具有良好的光电响应. 与 PbSe 体材料需要在空气中长时间退火才能获得室温光电导不同, PbSe 纳米晶薄膜在空气中快速退火 (30s) 即可获得光电导效应. 空气中快速退火的薄膜 (图 7(a)) 对光脉冲表现慢光电响应现象^[17-18], 光照取消后, 光电流持续

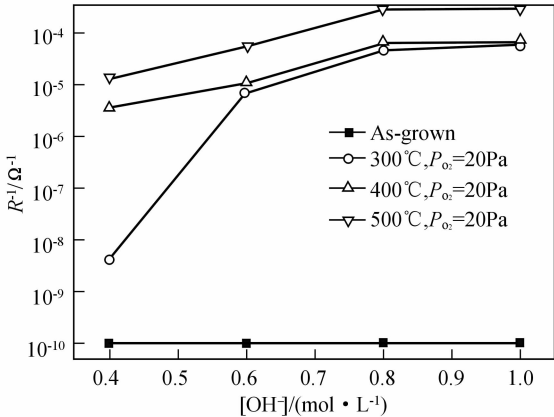


图 6 PbSe 纳米晶薄膜在低压下退火处理与电阻的关系
Fig. 6 Relationship of resistance and annealing treatment of PbSe nanocrystalline films

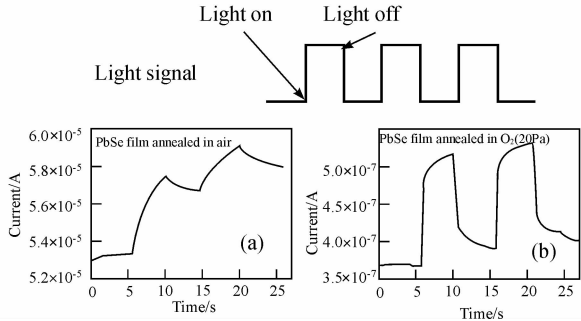


图 7 PbSe 纳米晶薄膜的光电响应
Fig. 7 Photoconductivity of PbSe nanocrystalline films prepared with [OH⁻] of 0.6mol/L
(a) Annealing in air for 30s; (b) Annealing in O₂ (P_{O₂} = 20Pa)

10min 左右才能回到起始电阻. 而在低氧压中退火得到的薄膜(图 7(b))则表现出较好的光电响应, 响应时间短, 响应度较大(光生电流/暗电流).

空气中快速退火的 PbSe 纳米晶薄膜表现出慢光电效应, 可能是由于在快速退火过程中薄膜表面与 O_2 迅速反应, 在表面形成与氧有关的某种表面态^{[16]195-227}. 当能量高于禁带宽度的光入射到薄膜表面时, 这一部分氧从薄膜表面脱附, 释放出自由电子使薄膜的电导率增大. 由于薄膜表面氧吸附-解吸是一个很缓慢的过程, 且其引起的电导变化值较大, 所以要较长时间才能达到稳定. 去掉光照后, 由于没有外界因素的作用, 氧吸附过程很缓慢, 因而薄膜达到稳定的时间远远大于光照下薄膜达到稳定的时间. 可能正是这种表面态的存在延长了电子空穴对的复合时间, 从而延长薄膜的响应时间, 并导致光电导效应持续数分钟甚至数小时.

3 结论

1) 采用硒粉为原料, 化学浴的方法制备了致密、均匀的 PbSe 纳米晶薄膜. PbSe 纳米晶薄膜的光谱吸收边由于量子效应从中远红外($5\mu\text{m}$)发生蓝移至近红外($1\mu\text{m}$), 蓝移距离与理论计算所得结果基本保持一致.

2) 络合剂浓度和退火处理对薄膜的结晶质量和光学吸收边影响显著, 提高络合剂浓度, 升高退火温度均可引起薄膜晶粒长大, 光学吸收边红移, 禁带宽度变窄.

3) 退火气氛和退火温度对 PbSe 纳米晶薄膜面电阻影响显著. 未经退火的薄膜电阻极大($>10G\Omega$), 退火显著降低薄膜电阻($10k\Omega \sim 100M\Omega$); 提高退火温度, 薄膜的面电阻降低.

4) 经过较低氧压退火处理, PbSe 纳米晶薄膜表现出良好的光电响应. 在空气中快速退火的薄膜对

光脉冲则产生慢光电性能.

参考文献:

- [1] Asha Bhardwaj, Srivastava P, Sehgal H K. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, **154**(10): K83-K86.
- [2] Cheng Cheng, Zhang Hang. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(8): 4139-4144.
- [3] Sasha Gorer, Ana Albu-Yaron, Gary Hodes. *Chem. Mater.*, 1995, **7**(67): 1243-1256.
- [4] Lipovskii A, Kolobkova E, Petrikov V, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23): 3406-3408.
- [5] 王娜, 苏慧兰, 董群, 等 (Wang Na, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(3): 209-212.
- [6] Sasha Gorer, Ana Albu-Yaron, Gary Hodes. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(44): 16442-16448.
- [7] Jiang Li-Ping, Zhang Jian-Rong, Wang Jun, et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, **8**(11): 1161-1164.
- [8] Sarkar Shaibal K, Kababya Shifi, Vega S, et al. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(4): 879-888.
- [9] Iwan morels, Karel lambert, David de muynck, et al. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(25): 6101-6106.
- [10] 陈光华, 邓金祥. 纳米薄膜技术与应用. 北京: 化学工业出版社, 2004: 58-60.
- [11] Mukherjee Nillohit, Ahmed Sk Faruque, Mukherjee Dipankar, et al. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2008, **5**(11): 3458-3462.
- [12] Sasha Gorer, Gary Hodes. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(20): 5338-5346.
- [13] Humphrey James N, Scanlon Wayne W. *Physical Review*, 1957, **105**(2): 469-476.
- [14] Brus L E. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(9): 4403-4407.
- [15] Justin C Johnson, Kathrine A Gerth, Qing Song, et al. *Nano Letters*, 2008, **8**(5): 1374-1381.
- [16] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学, 4 版. 北京: 国防工业出版社, 1994.
- [17] Rodica M Candea, Rodica Turcu, Borodi G, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1987, **100**(1): 149-155.
- [18] Humphrey James N, Petritz Richard L. *Physical Review*, 1957, **105**(6): 1736-1740.