

文章编号:1673-2812(2015)04-0570-06

## 水热处理对 ZnO 薄膜微结构及光学性能的影响

钱峰,刘泉水,韩先虎,钟传杰

(江南大学 物联网工程学院,江苏 无锡 214122)

**【摘要】** 基于溶液工艺和水热处理制备了 ZnO 薄膜。采用椭圆偏振光谱分析仪,原子力显微镜,X 射线衍射仪研究和分析了水热处理温度对薄膜的微观形貌,光学特性,晶体结构的影响。实验结果表明,水热处理温度由 110℃ 升高到 130℃,薄膜光学带隙由 3.19eV 增大到 3.31eV,而薄膜表面粗糙度从 19.3nm 降到 12.9nm。然而,当处理温度超过 140℃ 后,与 130℃ 下处理的膜相比质量显著劣化。此外,130℃ 下水热处理的膜与 500℃ 下高温退火的膜对比表明水热法有相似的光学特性,同时,XRD 分析表明水热处理能改善晶体特性。证明了利用水热处理能够极大地降低溶液法制备 ZnO 薄膜所需的退火温度。

**【关键词】** ZnO 薄膜;水热法;微观形貌;折射率;禁带宽度

中图分类号:TM23 文献标识码:A DOI:10.14136/j.cnki.issn.1673-2812.2015.04.020

## Effects of Hydrothermal Treatment on Microstructure and Optical Properties of ZnO Thin Films

QIAN Feng, LIU Quan-shui, HAN Xian-hu, ZHONG Chuan-jie

(School of Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**【Abstract】** Zinc oxide thin films were prepared by solution method and hydrothermal treatment process. The effects of hydrothermal treatment temperature on microstructure, optical properties and crystal structure were studied by spectroscopic ellipsometry (SE), atomic force microscope (AFM) and x-ray diffraction (XRD). Results show that the optical band gap of the film increases from 3.19eV to 3.31eV, and the surface roughness decreases from 19.3nm to 12.9nm when the hydrothermal treatment temperature increases from 110℃ to 130℃. However, when the treatment temperature exceeds 140℃, the quality of film is remarkably deteriorated, comparing to the quality of 130℃. In addition, hydrothermal method of 130℃ gets the similar optical properties as thermal annealing of 500℃, and XRD evidences that hydrothermal method improves crystal properties. All work indicates that hydrothermal method decreases the temperature of treatment when depositing zinc oxide thin films by solution method.

**【Key words】** zinc oxide thin film; hydrothermal method; microstructure; refractive index; band gap

### 1 引言

ZnO 是一种 II-VI 族宽禁带 (3.37eV) 半导体材料<sup>[1]</sup>,具备良好的光学及电学特性,在显示器、短波长光电器件、声波表面器件以及太阳能电池等方面有着

广阔的应用前景<sup>[2-5]</sup>。

ZnO 薄膜的制备方法主要有:分子束外延 (MBE),脉冲激光淀积 (PLD),磁控溅射 (MS),金属有机物化学气相淀积 (MOCVD),超声喷雾热分解 (USP),溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 等<sup>[6-8]</sup>。其中,溶胶-凝胶法具有设备简单、操作便捷以及无需真空环境等优点,

收稿日期:2014-10-21;修订日期:2015-01-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (60776056)

作者简介:钱峰 (1989-),男,硕士研究生。E-mail:qianfengko@qq.com。通讯作者:钟传杰,男,教授。

有利于大面积成膜,并可通过控制溶胶中溶质的质量分数实现精确掺杂。然而,凝胶在干燥过程中溶剂的溢出和挥发导致薄膜结构疏松,严重影响 ZnO 薄膜的光学和电学性能。因此,为了改善溶液法制备的 ZnO 膜的性能,一般需要在 500℃ 以上进行退火处理<sup>[9]</sup>。但是,高温热退火对衬底的选择有很大的局限性,阻碍了廉价衬底如有机材料等的应用。

本论文采用 140℃ 以下的水热法处理 ZnO 薄膜,利用椭圆偏振光谱分析仪和原子力显微镜对薄膜的光学特性和微结构进行了表征。130℃ 下水热处理样品与 500℃ 下高温退火后的膜进行对比,结果表明水热法有更好的光学特性,证明了利用水热处理能够极大降低溶液法制备 ZnO 薄膜所需的退火温度。

## 2 样品制备与测试

本实验采用二水合醋酸锌  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  分析纯作为锌源,乙二醇甲醚  $[C_3H_8O_2]$  分析纯作为溶剂,乙醇胺  $[C_2H_7NO]$  分析纯作为稳定剂,配置 0.5mol/L 的溶液。匀胶机转速设定为 2000 r/min,匀胶时间 30 秒,在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上旋涂制备 ZnO 薄膜,在 200℃ 预处理 10 分钟除去溶剂和残留的有机物。用不锈钢高压反应釜(内衬为聚四氟乙烯,容积 50ml),加入 12ml 双氧水,样品置于水面上方 2cm 处避免与双氧水直接接触,分别在 110℃、120℃、130℃、140℃ 水热处理 4 小时;另一样品单独在马弗炉中进行 80 分钟 500℃ 退火处理。

使用椭圆偏振光谱分析仪(上海三科仪器有限公司 型号:SC630)对样品进行测试,测试光入射角度设为 65°,波长范围 300nm~900nm;采用原子力显微镜(CSPM4000)对样品进行表面形貌分析;采用 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司 型号:D8)分析样品结构组成,测试范围:20°~70°,扫描速度:4°/min。

## 3 实验结果

椭圆偏振光谱分析(简称 SE 分析)是研究薄膜材料特性的主要方法之一,具有测量精度高,误差小,对薄膜无破坏的特点<sup>[10]</sup>。为了研究水热处理温度对薄膜微观结构的影响,将样品划分为 4 层进行 SE 分析,样品结构如图 1 所示,第 0 层、第 1 层、第 2 层和第 3 层分别为硅衬底、氧化硅层、ZnO 致密层和粗糙层。在 400nm~900nm 波段范围内 ZnO 薄膜是透明薄膜,适用于柯西模型,并结合 Bruggeman 有效介质近似模型(简称:B-EMA 模型),对样品表面粗糙层厚度以及

致密 ZnO 层的折射率进行分析。



图 1 样品四层结构 SE 分析模型图

Fig. 1 Four-layer structure model for SE analysis

柯西模型由下式给出:

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}$$

$$k(\lambda) = \alpha e \left[ \beta \left( \frac{1240}{\lambda} - E_g \right) \right] \quad (1)$$

其中, $n$  和  $k$  分别为折射率和消光系数, $\lambda$  为波长, $A_n$ 、 $B_n$ 、 $C_n$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  为拟合参数, $E_g$  为光学带隙。图 2 是样品在 110℃、120℃、130℃、140℃ 水热法处理后 DELTA、PSI 的实验值和拟合值,实验值跟拟合值能够很好地重合。柯西模型中的各拟合参数由表 1 给出。拟合结果显示经过 110℃、120℃、130℃ 和 140℃ 水热法处理后,粗糙层厚度分别为 21.8nm、18.7nm、15.2nm 和 17.6nm。这一结果表明,当温度小于 130℃ 时表面粗糙层厚度随着处理温度的增加而减小,然而,经 140℃ 处理的样品粗糙层却略有增加。

表 1 经不同水热温度处理的样品柯西模型拟合参数

Table 1 Parameters of Cauchy model at different treatment temperature

Sample	An	Bn	Cn
110℃	1.86	0.011	0.00011
120℃	1.87	0.010	0.00010
130℃	1.86	0.009	0.00011
140℃	1.88	0.015	0.00012

图 3 为样品在 110℃、120℃、130℃ 和 140℃ 水热法退火后 AFM 表面形貌,平均粗糙度为 19.3nm、16.9nm、12.9nm 和 14.0nm。为便于比较,将 SE 拟合得到的表面粗糙层厚度与 AFM 测定的表面粗糙度绘制在同一图中,如图 4 所示。由图 4 可以看出,SE 拟合与 AFM 测定的结果有相同的变化趋势,证明了样品经适当温度的水热处理后,能够降低薄膜粗糙度。同时 AFM 实验结果也验证了 SE 分析的可靠性。此外,由表 1 给出的拟合参数,得到了不同处理温度下致密 ZnO 的折射率,计算表明 4 个样品的折射率大致相同,比如,在波长 500nm 处,处理温度为 110℃、120℃、130℃、140℃ 的样品折射率分别为 1.93、1.92、1.91 和 1.92,这些值与体材料 ZnO 的折射率相比略低,这可能与样品中存在少量微孔有关。

ZnO 材料的光学带隙是一个重要的物理参数,它不仅影响光发射谱的形状,而且也对电子器件的电学特性有重大的影响。为了分析处理温度对样品光学带

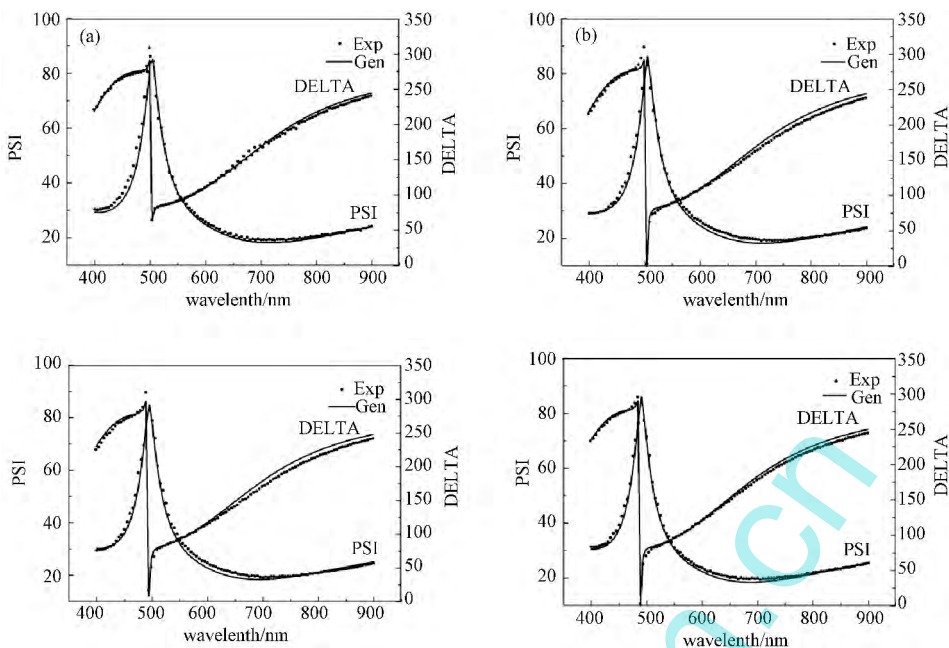


图 2 经不同温度处理的样品实验值和拟合值(DELTA 和 PSI)随波长变化曲线

Fig. 2 Experimental and fitted values (DELTA and PSI) at different treatment temperature as a function of the wavelength  
(a) 110°C; (b) 120°C; (c) 130°C; (d) 140°C

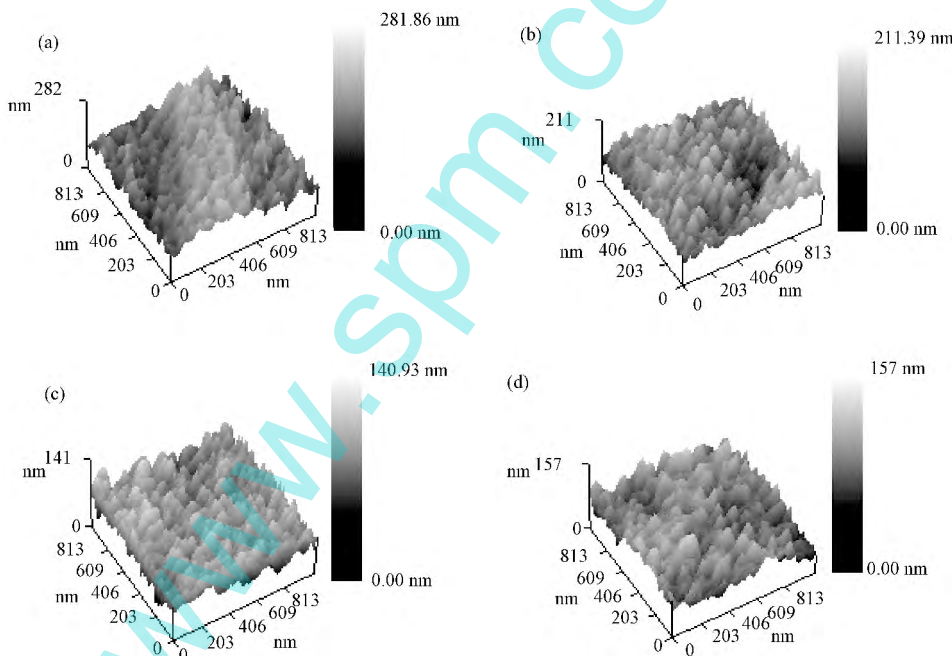


图 3 经不同温度处理的样品 AFM 表面形貌 (a) 110°C; (b) 120°C; (c) 130°C; (d) 140°C

Fig. 3 Surface morphology of AFM at different treatment temperatures

隙的影响,利用 SE 在 300nm~400nm 波段内的数据对消光系数进行拟合分析。由于 ZnO 体材料的禁带宽度为 3.37eV,在 300nm~400nm 波段将有较大的光吸收。因此,利用 F&B 模型对该波段内的数据进行分析 and 拟合, F&B 模型如下式表示:

$$K(E) = \begin{cases} \frac{A}{E^2 - BE + C} (E - E_g)^2 & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases}$$

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + B_1}{E - BE + C} \quad (2)$$

其中:  $B_0 = \frac{A}{Q} \left( -\frac{B^2}{2} + BE_g + C \right)$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[ (E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2CE_g \right]$$

$$Q = \frac{1}{2} (4C - B^2)^{1/2}$$

式中,  $k$  和  $n$  分别为消光系数和折射率,  $E$  为光波能

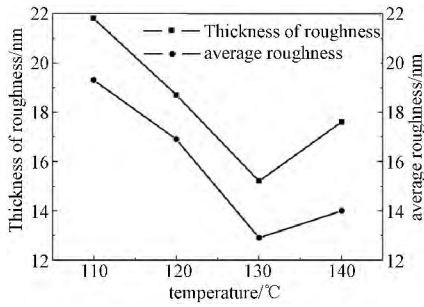


图 4 处理温度对样品表面粗糙层厚度和平均粗糙度的影响  
Fig. 4 Effect of treatment temperature on thickness and roughness and average roughness

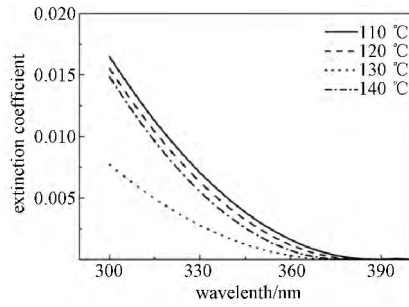


图 5 处理温度对样品消光系数的影响  
Fig. 5 Effect of treatment temperature on extinction coefficient

量,  $A, B, C$  为拟合参数,  $E_g$  为光学带隙,  $n(\infty)$  为  $E$  取无穷大时的一个常数。根据 F&B 模型分析与拟合, 得到了消光系数与处理温度的关系, 如图 5 所示。由图 5 可以看出, 在 110°C 到 130°C 范围内, 消光系数随着处理温度的增加发生蓝移。拟合得到 110°C、120°C、130°C 和 140°C 处理样品的光学带隙分别为 3.19eV、3.23eV、3.31eV 和 3.28eV。

图 6 给出了 130°C 水热法、500°C 高温退火和只经过 200°C 预处理的薄膜的折射率, 可以看出水热法跟高温退火处理后的薄膜折射率大小基本相当, 500°C 高温退火后薄膜表面粗糙层厚度为 15.6nm, 也和 130°C 水热法处理粗糙层厚度基本一致。此外, 200°C 预处理的薄膜折射率较小, 这表明经过 200°C 预处理主要是除去了溶剂等有机物, 而氧化锌前驱物没有完全转化为氧化锌。

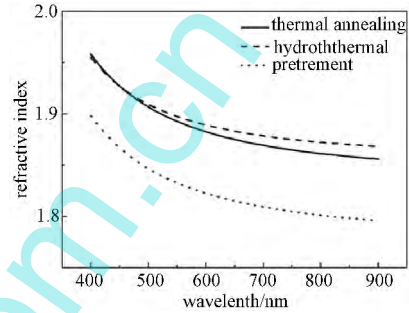


图 6 退火方式对样品折射率的影响  
Fig. 6 Effect of different treatment methods on refractive index

图 7 给出了 130°C 水热法、500°C 高温法和只经过

200°C 预处理的薄膜的 X 射线衍射分析结果。XRD 图谱中显示有多个衍射峰, 在经过水热法和高温法处理后, 衍射峰强度明显增大, 其中 34° 附近的峰值最大。ZnO 单晶结构(002)峰位置位于 34.4°, 确认该衍射峰为(002)峰, 该峰峰值最大表明, 水热法与高温法处理后 ZnO 沿 c 轴方向具有良好的生长性。其它与(002)峰同时出现的衍射峰表明, 水热法生长的 ZnO 为多晶结构。

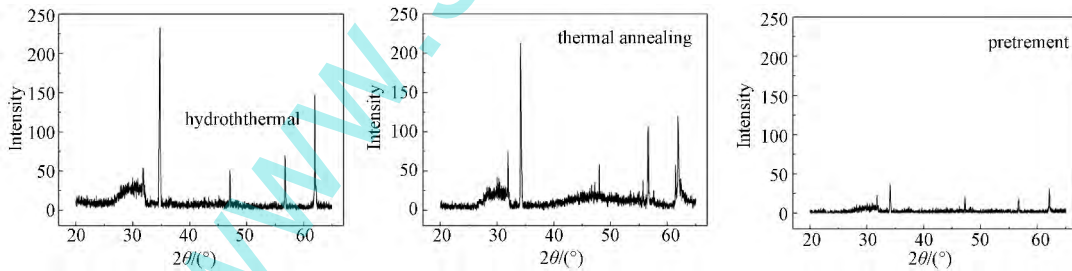
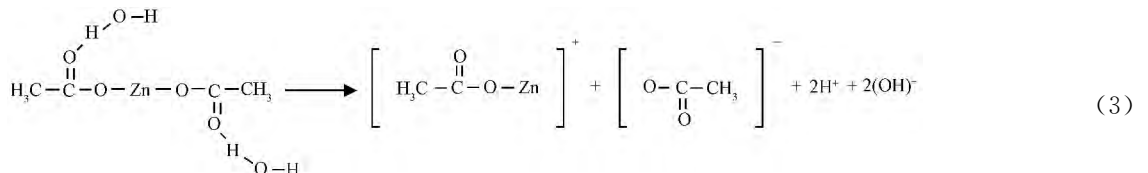


图 7 不同退火方式处理后样品的 XRD 图谱  
Fig. 7 Patterns of XRD with different treatment methods

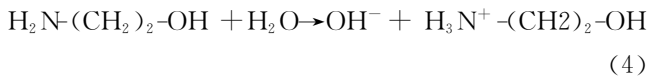
## 4 讨论

前述的实验结果已经表明水热处理温度会影响

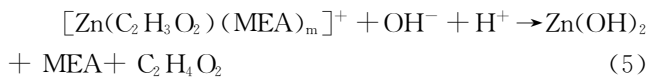
ZnO 膜的表面形貌和光学特性。为了理解有关的机理, 首先, 简要的论述和讨论成膜前驱物的形成和化学反应。当二水合醋酸锌溶于乙二醇甲醚后, 将发生解离反应, 即<sup>[11]</sup>



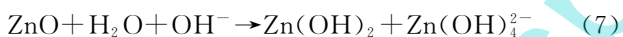
乙醇胺(MEA)加入前驱溶液中主要是作为络合剂,与单乙酸酯结合形成 $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{MEA})_m]^+$ ,此外,在本研究中前驱溶液中水的含量很低,因此,锌离子的水解和缩合反应速率较低。当然,空气中水汽的混入,也可能发生相关的反应,如乙醇胺与水反应生成如下成分:



产生的氢氧根离子与单乙酸酯结合形成 $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]^{12}$ 。这些前驱物在水热作用下将转换成ZnO,如



在水热处理中,随着温度的提高,水解离出的氢氧根浓度增加,有利于将前驱物转换成氢氧化锌,并最终生成氧化锌。实验已经证明,溶液的pH值增加可以促进氧化锌的形成。因此,水热解离氢氧根浓度的增加与pH增大应该有同样的效果。由图3可以看出,膜的表面形貌明显的是柱状生长,膜表面的缺陷如氧空位,能够与氢氧根结合,这也促进了原子基团在表面的迁徙,并与邻近的Zn-OH发生缩和反应转化为Zn-O-Zn,从而降低了表面的粗糙度。当温度超过130℃后,反应釜中压力和氢氧根的浓度进一步增加,ZnO可能被分解,即



其中, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 被溶解于水中,这将导致粗糙度增加。Lupan等的实验也观察到水热处理后表面更平滑以及有更强的PL谱。同时,在相同温度下反应釜中水的填充量增大,样品表面粗糙度变大<sup>[13]</sup>。实际上,水的填充量增大,在相同温度下反应釜中的压力增加,氢氧根浓度也将增加。

图5的结果显示,在110℃到130℃范围内,消光系数随着处理温度的增加发生蓝移。然而,Lupan等的实验观察到的结果是水热处理与未处理的样品消光系数相比,发生了红移。这是由于样品中能够产生掺杂效应的缺陷密度随水热处理被有效地减小,引起了Burstein-Moss效应。与本文制备的样品相比,他们通过电化学方法淀积的ZnO含有氯离子,与氯离子有关的缺陷密度可能是产生Burstein-Moss效应的关键因素。我们制备的样品中主要的残留是氢氧根和碳酸根,这些化学基团不会产生掺杂效应。进一步说,由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的带隙是5eV,随着 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 含量的增加将引起带隙的增加<sup>[14]</sup>,然而, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和ZnO的折射率分别为1.57和2.03<sup>[15]</sup>,因此,伴随着 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 含

量的增加,必然导致膜的折射率减小。根据我们的结果,在110℃到130℃范围内,折射率没有受到水热处理温度的明显影响,这表明带隙随水热处理温度的改变与膜中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 含量变化无关。水热环境中双氧水分解产生的氧和氢氧根都能与薄膜表面多余的锌原子和氧空位反应,促进ZnO的生成,同时也减少了ZnO中存在的缺陷<sup>[16]</sup>。Wang等基于第一原理的计算表明,氧空位在价带顶之上形成缺陷态,当氧空位密度增加,其形成的缺陷态将退局域化且与价带边交叠,从而使带隙变窄<sup>[17]</sup>。Seo等在实验中也观察到了ZnO带隙变化与缺陷态密度的这种关联<sup>[18]</sup>。基于上述讨论可以推断,随着水热退火温度的升高,带隙增加的原因是薄膜中缺陷形成的尾态密度的减少所致。

## 5 结 论

本文研究了水热法处理温度对溶液工艺制备的ZnO薄膜表面微结构与光学特性的影响。基于柯西模型和F&B模型,对SE参数的分析与拟合得到了ZnO薄膜表面粗糙层、光学特性和带隙随水热处理温度的变化规律。分析结果表明,当水热处理温度由110℃增加到130℃时,薄膜表面粗糙层厚度从21.8nm降低到15.2nm,而带隙从3.19eV增大到3.31eV;AFM测量显示相应的表面粗糙度由19.3nm降到12.9nm。XRD分析结果证明了水热法能改善氧化锌薄膜的晶体特性。针对实验结果,对有关的反应机理进行了讨论与分析,表明通过适当温度的水热处理后,可以有效减少ZnO中的缺陷,使价带边附近的带尾态密度减小,带隙宽度增加,因此,消光系数随着处理温度的增加发生蓝移。同时,AFM测试结果也验证了SE多层模型对粗糙层的分析结果,证明了SE是一种分析薄膜表面微观结构的可靠方法。

## 参 考 文 献

- [1] 朱彦君,张海明,宋朱晓,等. Mg掺杂对ZnO纳米纤维发光性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29:233~236.
- [2] Lin S, Huang J, Sigalik P. The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 185:254~258.
- [3] C. M. Shin, J. Y. Lee, J. H. Heo, et al. Effects of the annealing duration of the ZnO buffer layer on structural and optical properties of ZnO rods grown by a hydrothermal process [J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 8501~8505.
- [4] Zikui Bai, Changsheng Xie, et al. Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method[J]. Sensors and Actuators B, 2010, 151: 107~113.
- [5] 郑展, 陈凌翔, 叶志镇. Na掺杂含量对ZnO:Na<sub>x</sub>薄膜结构和光

- 电性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31:23~26.
- [6] YI MingDong, XIE LingHai, LIU YuYu, et al. Electrical Characteristics of High-Performance ZnO Field-Effect Transistors Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique [J]. CHIN. PHYS. LETT., 2011, 28: 017302.
- [7] Min Guo, Peng Diao, Shengmin Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178: 1864~1873.
- [8] Hyojin Bong, Wi Hyoung Lee, Dong Yun Lee, et al. High-mobility low-temperature ZnO transistors with low-voltage operation [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96: 192115.
- [9] Kyu-Hyun Bang, Deuk-Kyu Hwang, Myoung J. Effects of ZnO buffer layer thickness on properties of ZnO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2003, 207(1~4): 359~364.
- [10] Nguyen Nang Dinh, Tran Quang Trung, et al. Investigation of zinc oxide thin film by spectroscopic ellipsometry [J]. Journal of Science, Mathematics -Physics, 2008, 24:16~23.
- [11] A. E. Jimenez-Gonzalez, Jose A. Soto Urueta, R. Sua rez-Parra. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique [J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 192: 430~438.
- [12] Mukta V. Vaishampayan, I. S. Mulla, Satyawati S. Josh. Optical and Photocatalytic Properties of Single Crystalline ZnO at the Air-Liquid Interface by an Aminolytic Reaction [J]. Langmuir, 2011, 27:12751~12759.
- [13] O. Lupan, T. Pauporté, I. M. Tiginyanu, et al. Comparative study of hydrothermal treatment and thermal annealing effects on the properties of electrodeposited micro-columnar ZnO thin films [J]. Thin Solid Films, 2011, 519:7738~7749.
- [14] M. Bär, J. Reichardt, A. Grimm, et al. Zn(O,OH) layers in chalcopyrite thin-film solar cells: Valence-band maximum versus composition [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98:053702.
- [15] Xuning Shan, Dongchu Ren, Peter Scholl, et al. Prentice Coulometric and Ellipsometric Measurements of Passive Film Thickness on Zinc Electrodes in KOH Solution [J]. Journal of The Electrochemical Society J. Electrochem, 1989, 136(12): 3594~3598.
- [16] O. Lupan, V. M. Guérin, I. M. Tiginyanu, et al. Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010, 211:65~73.
- [17] Junpeng Wang, Zeyan Wang, Baibiao Huang, et al. Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4:4024~4030.
- [18] Hyungtak Seo, Chan-Jun Park, Young-Je Cho, et al. Correlation of band edge native defect state evolution to bulk mobility changes in ZnO thin films [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96: 232101.
- ~~~~~
- (上接第 507 页)**
- [6] Tikhomirov V K. Photoinduced effects in undoped and rare-earth doped chalcogenide glasses: review. 11th International Symposium on Non-oxide Glasses and New Optical Glasses [R]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 256~257: 328~336.
- [7] Choi J W, Kim J K, et al. Improved cycle properties of FeS<sub>2</sub> cathode materials with metallic additives [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 25(6): 910~913.
- [8] Ogawa S. [J]. J. Appl. Phys., 1979, 50:2308~2311.
- [9] Ennaoui A, Fiechter S, Pettenkofer C, et al. Iron disulfide for solar energy conversion[J]. Sol. Energ. Mater. Sol. C., 1993, 29(4):289~370.
- [10] 冯旭, 何向明, 蒲薇华, 万春荣, 姜长印. 锂电池正极材料 FeS<sub>2</sub> [J]. 化学进展, 2008, 20: 396~403.
- [11] Wadia C, Alivisatos A P, Kammen D M. Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment [J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 2072~2077.
- [12] Yue G H, Yan P X, Liu J Z. Fabrication, structure, magnetic properties of highly ordered cobalt disulfide nanowire arrays[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87(26): 262505.
- [13] Dhas N A, Suslick K S. Sonochemical preparation of hollow nanospheres and hollow nanocrystals [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 2368~2369
- [14] 张懿强, 张辉, 于敬学, 等. 单分散硫化铜纳米晶的生长及调控 [J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(2): 208~212.
- [15] Wang W, Wang S Y, Gao Y L. Nickel sulfide nano-tubes formed by a directional infiltration self-assembly route in AAO templates [J]. Mater. Sci. Eng. B, 2006, 133(1~3): 167~171.
- [16] 郑国源, 龙飞, 马浩, 等. 表面活性剂对合成黄铁矿型 FeS<sub>2</sub> 的影响研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(1): 149~154.
- [17] Chin P P, Ding J, Yi J B, et al. Synthesis of FeS<sub>2</sub> and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing [J]. J. Alloy Compd., 2005, 390: 255~260.
- [18] 于志伟, 苗鸿雁, 谈国强, 殷立雄. 自组装单层膜技术制备纳米晶态薄膜[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(2):316~320.
- [19] Gudiotti R A, Reinhardt F W. Preparation and characterization of synthetic pyrite for thermal-battery cathodes. Proceedings of the 40 Power Sources Conference Symposia [C]. New Jersey: The Electrochemical Society, 2002, 339~342.
- [20] Dallek S, Muppy T C, Nguyen T. Evaluation of transition metal sulfide cathode materials for thermal batteries. Proceedings of the 36 Power Sources Conference Symposia [C]. New Jersey: The Electrochemical Society, 1994, 329~332.
- [21] Wadia C, Wu Y, Gul S, et al. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of single phase pyrite FeS<sub>2</sub> nanocrystals [J]. Chem. Mater., 2009, 21: 2568~2570.
- [22] Yuan B X, Luan W L, Tu S T. One-step synthesis of cubic FeS<sub>2</sub> and flower-like FeSe<sub>2</sub> particles by solvothermal reduction process [J]. Dalton Trans., 2012, 41: 772~776.
- [23] Pardhan N, Reifsnnyder D, Xie R G, et al. Radialpositioncontrolled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals [J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(38): 12428~12429.