

文章编号: 1000-7032(2015)07-0811-10

# 快速退火对 PLD 法制备 SnS 薄膜结构和光学性质的影响

刘 磊<sup>1</sup>, 马明杰<sup>1</sup>, 刘丹丹<sup>1</sup>, 郭慧尔<sup>1</sup>, 史成武<sup>2</sup>, 梁 齐<sup>1\*</sup>

(1. 合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 利用脉冲激光沉积 (PLD) 法在玻璃基片上室温生长 SnS 薄膜, 并在 Ar 气保护下分别在 200, 300, 400, 500, 600 °C 对薄膜进行快速退火处理。利用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱仪 (Raman)、原子力显微镜 (AFM)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR)、Keithley 4200-SCS 半导体参数分析仪研究了快速退火温度对 SnS 薄膜的晶体结构、表面形貌以及有关光学性质和电学性能的影响。所制备的 SnS 薄膜样品沿 (111) 晶面择优取向生长, 退火温度为 400 °C 时的薄膜结晶质量最好。薄膜均具有 SnS 特征拉曼峰。随着退火温度的升高, 薄膜厚度逐渐减小, 而平均颗粒尺寸逐渐增大。不同退火温度下的 SnS 薄膜在可见光范围内的吸收系数均为  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  量级, 400 °C 时退火薄膜的直接带隙为 1.92 eV。随着退火温度从 300 °C 升高到 500 °C, 电阻率由  $1.85 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  下降到  $14.97 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

**关键词:** SnS 薄膜; 脉冲激光沉积; 快速退火; 光学性质

中图分类号: TN304; O484

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153607.0811

## Influence of Rapid Thermal Annealing on The Structural and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited SnS Thin Films

LIU Lei<sup>1</sup>, MA Ming-jie<sup>1</sup>, LIU Dan-dan<sup>1</sup>, GUO Hui-er<sup>1</sup>, SHI Cheng-wu<sup>2</sup>, LIANG Qi<sup>1\*</sup>

(1. School of Electronic Science &amp; Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

\* Corresponding Author, E-mail: liangqi@126.com

**Abstract:** SnS thin films were grown by pulsed laser deposition on glass substrates at room temperature, and then the deposited films were rapidly annealed at 200, 300, 400, 500, 600 °C under flowing argon atmosphere. The effects of rapid thermal annealing (RTA) temperature on the microstructural, morphological, optical properties and electrical properties of SnS thin films were studied by X-ray diffraction (XRD), laser Raman spectrometry (Raman), atomic force microscopy (AFM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer (UV-Vis-NIR) and Keithley 4200-SCS semiconductor parameter analyzer. The results show that SnS thin films grow preferentially oriented in the (111) direction, and the crystalline quality of SnS thin films is the best at 400 °C. Raman characteristic peaks of SnS appear in Raman spectra of the thin films. While the increasing of the annealing temperature, the thickness of the films gradually decrease whereas the average particle sizes of the films increase. The absorption coefficient in the visible region is in the order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  at different thermal annealing temperature. The direct bandgap of the film is 1.92 eV at 400 °C. With the increasing of the thermal annealing temperature from 300 to 500 °C, the resistivity of the films decreases from  $1.85 \times 10^4$  to  $14.97 \Omega \cdot \text{cm}$ .

**Key words:** SnS thin film; pulsed laser deposition; rapid thermal annealing; optical properties

收稿日期: 2015-04-13; 修订日期: 2015-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(51272061)资助项目

## 1 引 言

目前,SnS 是最具有发展前景的光伏材料之一,有望成为高效的太阳能转换材料。SnS 的导电类型通常为 p 型,其受主能级由 Sn 空位提供,直接带隙  $E_g$  在 1.3 ~ 1.5 eV 之间,接近太阳能电池的最佳禁带宽度 1.5 eV,理论上的光电转换效率可以达到 25%,吸收系数  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,适合作为太阳电池和光电器件的吸收层<sup>[1-4]</sup>。此外,SnS 还具有稳定的化学性质,无毒性,其构成元素 S 和 Sn 在自然界储量丰富。

目前制备 SnS 薄膜的方法有真空蒸发法、喷雾热解法、化学水浴法、近空间升华法、化学气相沉积法、射频溅射法和脉冲激光沉积 (PLD) 法等<sup>[5-11]</sup>。脉冲激光沉积法具有生长环境和生长过程稳定、制备参数可以精确控制、薄膜易于定向生长等突出优点<sup>[12]</sup>。利用 PLD 法在高真空、室温下生长 SnS 薄膜,再经快速退火处理,可以得到结晶性和均匀性良好的薄膜。S 和 Sn 元素的饱和蒸汽压较高,在薄膜制备过程中,室温沉积可以在沉积过程中减少沉积物的再蒸发,抑制薄膜生长速率的减小;而快速退火可以改善薄膜的结晶质量并减少 S 元素的散失,改善薄膜的化学配比。目前,还未见 PLD 法室温沉积 SnS 薄膜结合快速退火的研究报道。

本文采用 PLD 法室温下制备 SnS 薄膜,之后在 Ar 保护下对薄膜进行快速退火处理,研究了退火温度对所制备 SnS 薄膜的晶体结构、形貌特征以及有关光学性质的影响。另外,采用较低的脉冲激光重复频率(1 Hz)可以使薄膜在 0.017 ~ 0.019 nm/s 的低速率下沉积,而低的沉积速率有利于薄膜的高质量生长。

## 2 实 验

### 2.1 靶材制备与基片清洗

靶材原料是纯度为 99.99% 的 SnS 粉末。用玛瑙研钵将 SnS 粉末研磨精细,然后放入模具,利用 16 T 微型压力机压制成  $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的密实靶,压强为 40 MPa。经 X 射线能谱(EDS, JSM-6490LV, 日本电子)成分分析,SnS 靶材 S: Sn 的量比为 1.03。

在沉积薄膜前,对玻璃基片分别进行丙酮、无

水乙醇和去离子水超声清洗。基片清洗完毕,烘干后装入基片托,放入沉积室。

### 2.2 SnS 薄膜制备

实验所使用的脉冲激光沉积设备由 PLD-450 系统(中科院沈阳科仪公司)和 COMPexPro 102 KrF 准分子激光器(德国 Lambda Physik 公司)构成。使用机械泵和分子泵抽真空至  $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,调整激光使其经过透镜和石英窗口以  $45^\circ$  角入射至靶材表面,烧蚀 SnS 靶材(烧蚀面积约为  $0.1 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ )并形成等离子体羽辉,在室温下沉积 SnS 薄膜。靶材与衬底均为匀速转动,靶基距为 5 cm,单脉冲激光能量为 140 mJ,激光重复频率为 1 Hz,沉积时间为 60 min。未经退火处理的薄膜样品标记为 A。沉积完成后,在退火炉中进行 200, 300, 400, 500, 600  $^\circ\text{C}$  快速退火处理,对应的薄膜样品分别标记为 B、C、D、E 和 F。退火升温时间为 40 s,保温时间为 300 s,之后自然降温。

### 2.3 薄膜表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX2500, 日本理学)对 SnS 薄膜的晶体结构进行分析,辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.154 \text{ 056 nm}$ ),扫描范围为  $5^\circ \sim 90^\circ$ ;扫描步长为  $0.016 \text{ 7}^\circ$ 。使用显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman, Evolution, HORIBA JOBIN YVON)对 SnS 薄膜的相组成进行分析,激光波长为 532 nm。利用 X 射线能量色散谱(EDS, JSM-6490LV, 日本电子)对 SnS 薄膜的组分进行分析。使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Sirion200, FEI)观察 SnS 薄膜的断面形貌。利用原子力显微镜(AFM, CSPM4000, 广州本原纳米仪器公司)表征 SnS 薄膜的表面形貌。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Cary 5000 UV-Vis-NIR)测试 SnS 薄膜的透射光谱和反射光谱,波长范围 400 ~ 2 500 nm,步长为 1 nm。利用 Keithley 4200 半导体参数测试仪测试 SnS 薄膜的  $I$ - $V$  特性曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SnS 薄膜的 XRD 分析

图 1 给出了不同退火温度下生长的 SnS 薄膜样品的 XRD 图谱,图 2 给出了样品(111)衍射峰的择优取向度和半高宽值。表 1 为 SnS 薄膜样品沿(111)晶面生长的晶粒尺寸和(111)衍射峰强度。薄膜晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算得到:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

其中  $D$  为晶粒尺寸;  $k$  为 Scherrer 常数, 其值为 0.9;  $\lambda$  为 X 射线波长(0.154 06 nm);  $\beta$  为半高宽度值(弧度),  $\theta$  为衍射角度。利用斜方晶系面间距公式可以计算得到晶格常数:

$$d_{hkl}^2 = 1/[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2], \quad (2)$$

利用公式:

$$V = a \cdot b \cdot c, \quad (3)$$

可以得出晶胞体积。SnS 薄膜样品的晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $V$  列于表 2。

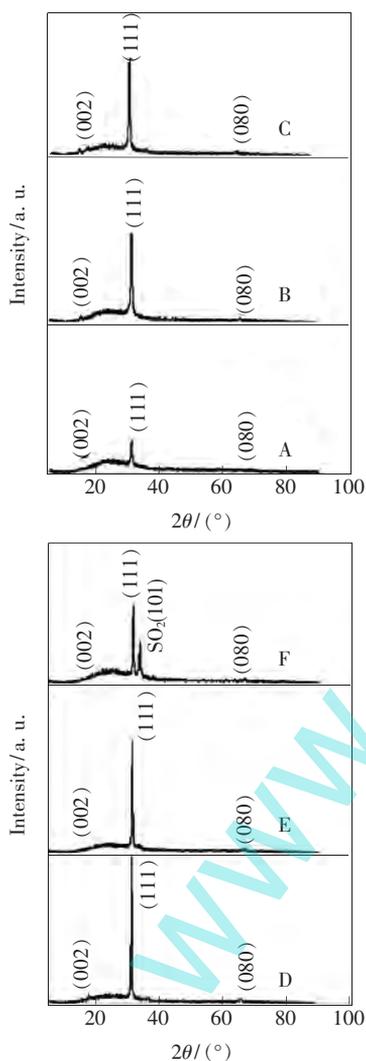


图 1 SnS 薄膜样品的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of SnS films

从图 1 可以看出, 样品 A ~ E 的衍射峰(111)和(080)与 PDF No. 39-0354 的 SnS 标准样品(晶胞常数  $a = 0.432\ 91\ \text{nm}$ ,  $b = 1.119\ 23\ \text{nm}$ ,  $c = 0.398\ 38\ \text{nm}$ )中相应的衍射峰位吻合得很好, (002)衍射峰比较微弱, 与 PDF No. 53-0526 卡片

表 1 SnS 薄膜样品的 XRD(111) 衍射峰强度和晶粒尺寸  
Table 1 Intensity of XRD (111) diffraction peak and grain size

样品	(111)衍射峰强度	晶粒尺寸/nm
A	398	20.23
B	1 066	18.47
C	1 152	19.39
D	1 881	24.30
E	1 242	25.49
F	956	25.74

中的衍射峰相吻合, 表明所制备的薄膜为 SnS 多晶薄膜。600 °C 退火的样品在  $2\theta = 33.823^\circ$  处出现了(101)晶面的  $\text{SnO}_2$  衍射峰, 这可能是 S 在高温下容易蒸发, 薄膜表面留下很多 Sn, Sn 与玻璃中的氧发生反应, 形成  $\text{SnO}_2$ 。SnS 薄膜样品衍射峰的位置相较于标准衍射峰的位置有一些偏离, 这可能由薄膜的表面应力或晶格常数的改变引起的。

薄膜的结晶度可以从择优取向度和半高宽两个方面来说明。在室温和经过 200, 300, 400, 500 °C 快速退火处理制备的样品均有  $2\theta = 31.530^\circ$  附近位置大致相同的最强峰, 对应于正交相 SnS 的(111)晶面; 而在  $15.853^\circ$  和  $66.807^\circ$  附近的 SnS(002)和 SnS(080)的衍射峰均比较微弱, 表明薄膜是沿(111)晶面择优取向生长的。

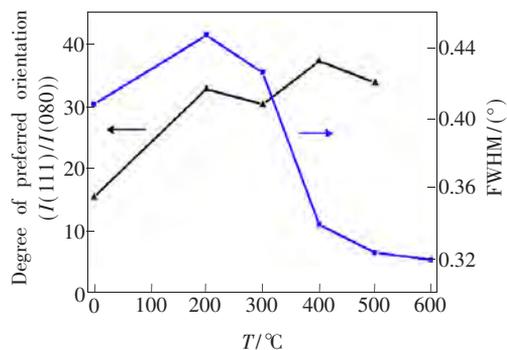


图 2 SnS 薄膜样品的择优取向度和半高宽值  
Fig.2 Variation of the degree of preferred orientation and FWHM of SnS films

从表 1 和图 2 可以看出, 随着退火温度的升高, 样品(111)衍射峰的半高宽随温度的升高而逐渐降低, 晶粒尺寸逐渐变大, 说明随着退火温度的升高, 粒子的迁移能增大, 更有利于成核和结晶。样品 D 和 E 的(111)衍射峰的半高宽和晶粒

尺寸比较接近,但从表 1 中可以看到 D 样品的衍射峰强度明显高于其他样品。从图 2 可以看到,在温度升高到 400 °C 前,择优取向度是逐渐增大的,之后降低。这表明随着退火温度的逐渐升高,

表 2 SnS 薄膜样品的晶格常数和晶胞体积

Table 2 Lattice constants and cell volume of SnS films

样品	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
A	0.435 2	1.124 0	0.398 4	0.195
B	0.431 9	1.127 1	0.398 4	0.194
C	0.425 9	1.125 1	0.398 4	0.191
D	0.424 2	1.121 8	0.398 4	0.190
E	0.424 3	1.120 9	0.398 4	0.189
F	0.426 4	1.125 2	0.398 4	0.191
标准值	0.432 9	1.119 2	0.398 4	0.193

薄膜内的原子在较高温度下获得了一定的能量并在表面发生了偏移,促使点缺陷和晶粒之间的空隙变小,晶体的有序化程度增高,因此 SnS 薄膜在 (111) 晶面择优取向度增强,结晶程度得到提高。退火温度升到 400 °C 以后,S、Sn 原子获得的激活能比较高,导致 S、Sn 脱附加剧,引起薄膜晶格松弛,内应力增加,缺陷变大,导致薄膜在 (111) 晶面择优取向度降低。退火温度为 400 °C 时,(111) 衍射峰的半高宽很窄(0.340°),晶粒尺寸为 24.30 nm,择优取向度明显最高,说明此时薄膜的结晶度最好,400 °C 为最佳退火温度。

### 3.2 SnS 薄膜的拉曼光谱分析

将所有薄膜在常温下进行拉曼光谱测试,进一步分析 SnS 薄膜的结构性能,图 3 为测试结果。各样品拉曼峰的位置分别位于 57,65,82,94,109,

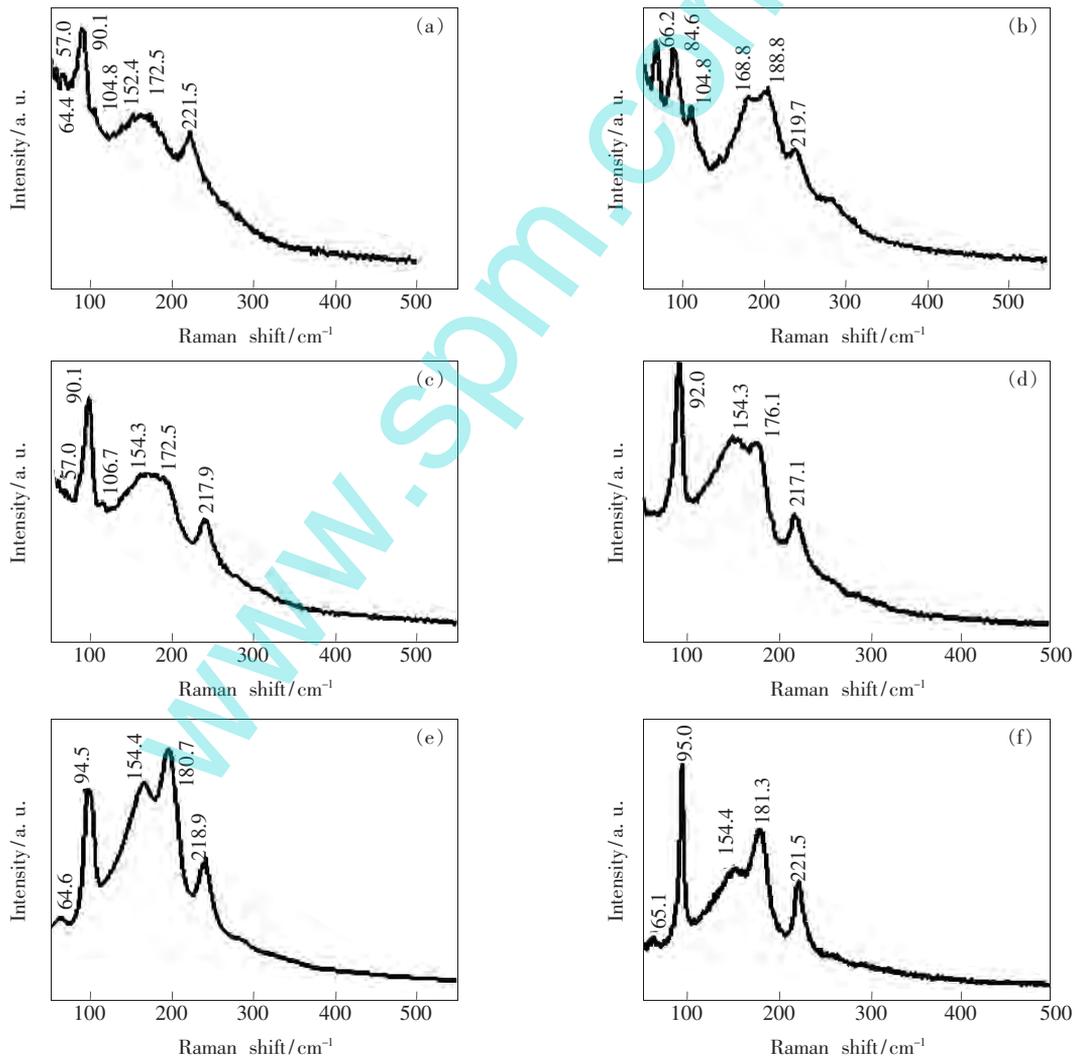


图 3 SnS 薄膜样品的拉曼图谱

Fig. 3 Raman patterns of SnS thin films

155, 168, 173, 182, 189, 219  $\text{cm}^{-1}$ 附近, 经过文献对照发现, 该拉曼谱特征峰与 SnS 薄膜的特征峰非常相符, 其中 94, 109, 182, 189, 219  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰属于  $A_g$  模; 82  $\text{cm}^{-1}$  和 155  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰来源于  $B_{2g}$  模; 57, 168, 173  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰属于  $B_{3g}$  模<sup>[13-16]</sup>。F 样品没有出现  $\text{SnO}_2$  的拉曼峰, 这可能是由于拉曼测试时的拉曼信号在薄膜的表面, 而 XRD 谱测试时的信号在整个薄膜样品厚度

中, XRD 图谱中的  $\text{SnO}_2$  峰表明  $\text{SnO}_2$  很有可能来自于薄膜和玻璃衬底界面处, Sn 和玻璃中的氧发生反应形成  $\text{SnO}_2$ , 因而 F 样品并未显示出  $\text{SnO}_2$  拉曼峰。

### 3.3 SnS 薄膜的成分分析

图 4 是 SnS 薄膜的 EDS 图谱, 其中样品 A ~ D 的 EDS 图谱是由钨灯丝扫描电子显微镜测得, E 和 F 的 EDS 图谱由场发射扫描电子显微镜测

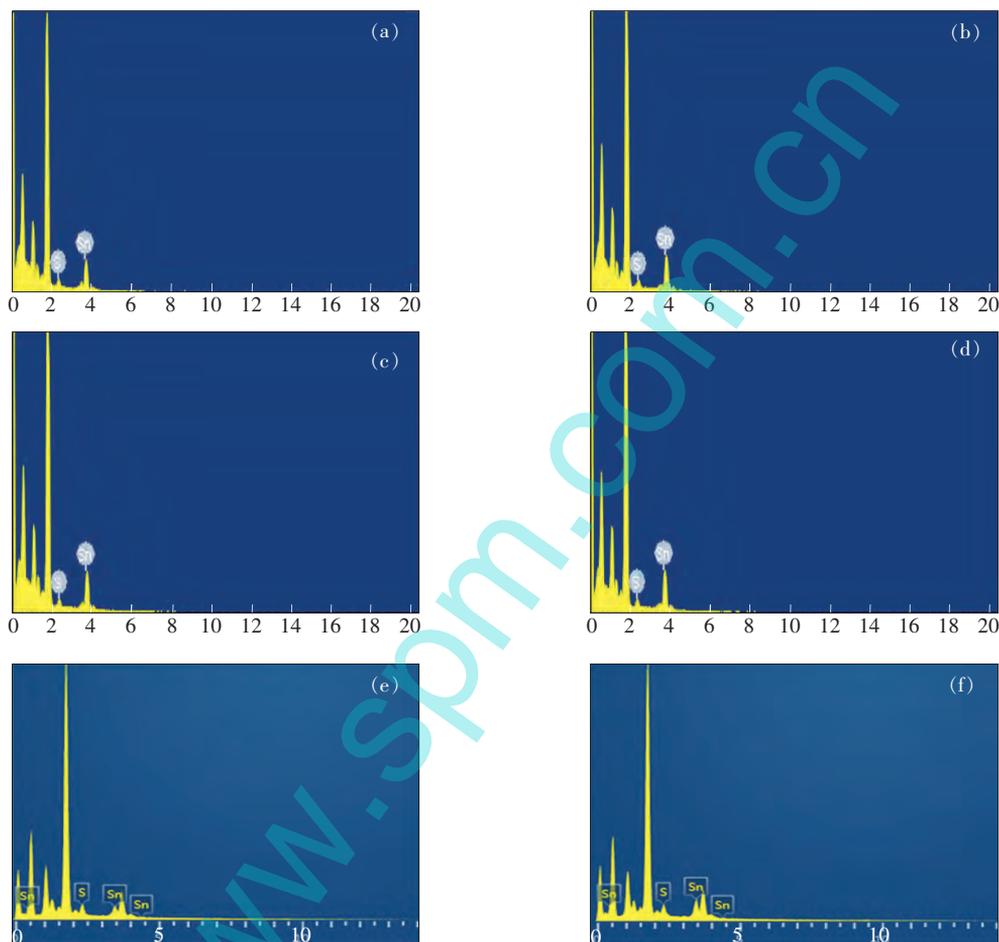


图 4 SnS 薄膜样品的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS patterns of SnS films

得。谱中标注了 Sn 和 S 元素的峰位, 其他与玻璃基片有关的元素峰位未标注。

图 5 给出了所制备样品的 Sn 和 S 元素的量比曲线。所制备的薄膜均为富锡贫硫的, 这是因为 S 元素饱和蒸汽压比 Sn 元素高得多, 沉积的 S 原子在 PLD 过程中较易再逸出薄膜, 此外, 退火过程中 S 易挥发, 以致薄膜中 S 原子缺乏。样品 D、E 的 Sn 与 S 的化学配比分别为 1.09 和 1.05, 与理想配比值很接近。

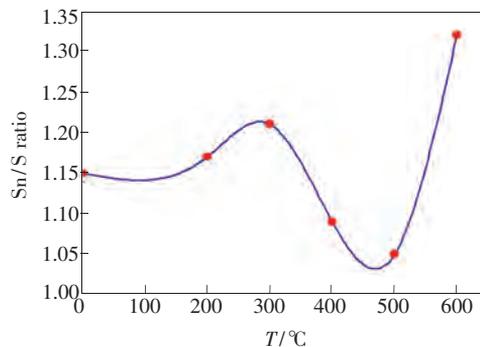


图 5 SnS 薄膜样品的 Sn/S 量比的变化

Fig. 5 Variation of Sn/S molar ratio of SnS films

### 3.4 SnS 薄膜的形貌分析

图 6 为 SnS 薄膜各样品的 AFM 三维表面形貌图,扫描范围均为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 。表 3 中给出了各样品的 AFM 数据分析。从形貌图发现,SnS 薄膜样品平滑表面上分布着零星的大颗粒,这可能是由于靶材烧蚀区激光能量密度较大,而 SnS 的熔点较低,等离子体羽辉中存在少量的颗粒物。退火温度为  $200\ \text{C}$  和  $500\ \text{C}$  的样品 B 和 E 由少量离散分布的大颗粒与均匀生长的较小颗粒组成;而退火温度为  $300\ \text{C}$  和  $400\ \text{C}$  的样品 C 和 D

均由紧密排列、均匀生长的较小颗粒组成,这些颗粒形成了细密的组织结构,并有很好的取向性,薄膜也更加致密化。退火温度为  $600\ \text{C}$  的样品 F 的均方根粗糙度明显高于其他样品,平均颗粒尺寸达到  $139\ \text{nm}$ ,由均匀排列的大颗粒构成。这是由于过高的温度使沉积粒子在薄膜表面的扩散速率加快,更多的沉积粒子结合在一起生长成大颗粒,致使样品的粗糙度变大。这说明过高的退火温度会使薄膜的结晶情况变差,内部缺陷增多,并且由 XRD 图谱也可以看到样品出现了  $\text{SnO}_2$

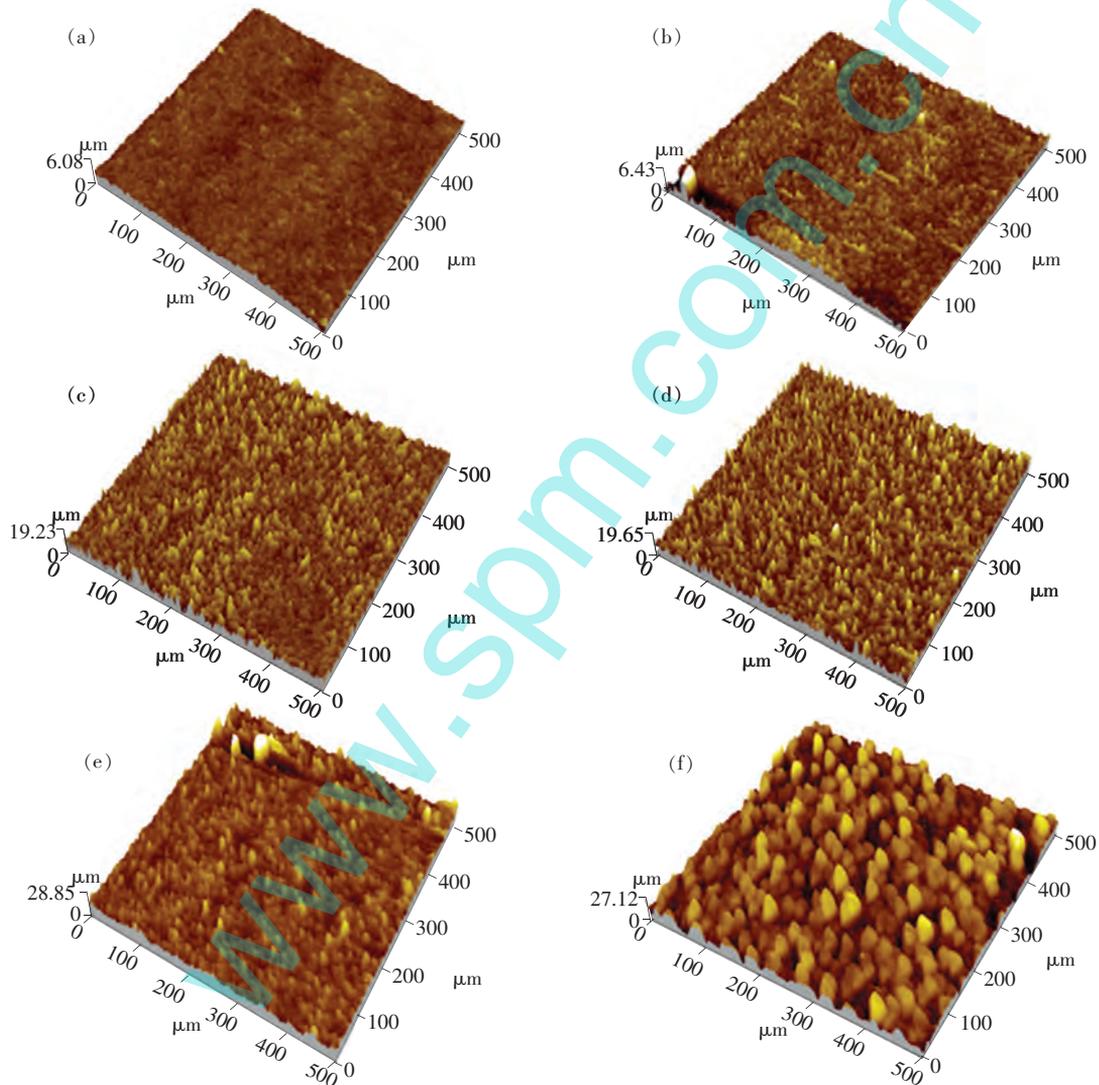


图 6 SnS 薄膜样品的 AFM 形貌图

Fig. 6 AFM images of SnS films

杂相。

图 7 为所制备 SnS 薄膜样品的 SEM 断面形貌图。所有样品均无针孔和裂痕,晶粒排列致密。从图中得到样品 A 的薄膜厚度为  $71.2\ \text{nm}$ ,经过

快速退火处理后,样品 B ~ F 的薄膜厚度分别为  $69.4, 65.4, 62.5, 61.7, 60.2\ \text{nm}$ ,表明快速退火会使薄膜的厚度减小。这是由于经过快速退火处理,晶粒排列更为致密,晶胞体积变小。

表 3 SnS 薄膜样品的表面粗糙度及颗粒尺度

Table 3 Surface roughnesses and grain sizes of SnS films

样品	平均粗糙度/ nm	方均根粗糙度/ nm	平均颗粒尺寸/ nm
A	0.293	0.4	80
B	0.223	0.284	69.8
C	1.51	1.97	83.4
D	1.60	2.09	86.9
E	1.74	2.57	98.5
F	3.13	4.02	139.2

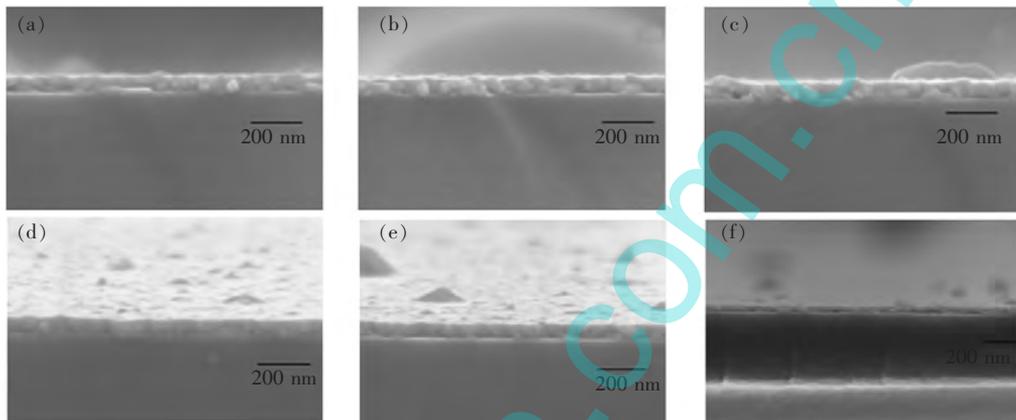


图 7 SnS 薄膜样品的 SEM 断面形貌图

Fig. 7 SEM cross-section morphology of SnS films

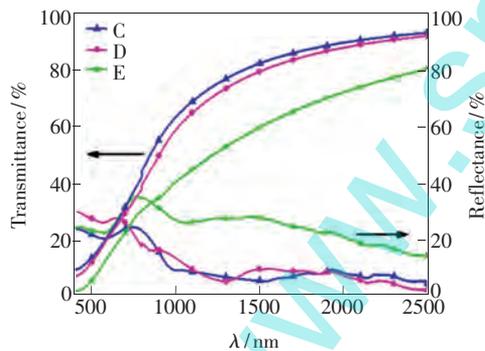


图 8 SnS 薄膜样品的透射光谱和反射光谱

Fig. 8 Transmission and reflectance spectra of SnS films

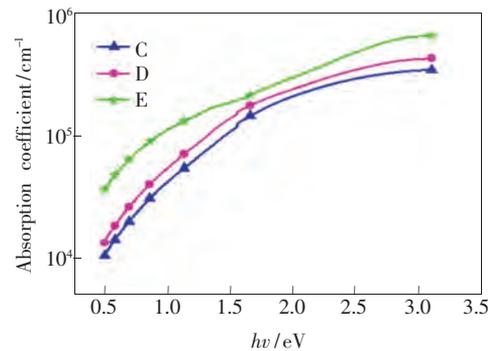


图 9 SnS 薄膜样品的吸收系数

Fig. 9 Absorption coefficients of SnS thin films

计算薄膜的吸收系数<sup>[17]</sup>。式中,  $d$  为薄膜的厚度,  $T$  为薄膜的透射率,  $R$  为薄膜的反射率。图 9 给出了各样品的吸收系数曲线。薄膜在可见光范围内的吸收系数高达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  量级, 可见经过快速退火处理的 PLD 法制备的 SnS 薄膜适合作为太阳能电池的吸收层。

在吸收边缘附近, 吸收系数  $\alpha$  与光子能量  $h\nu$  和带隙  $E_g$  间的关系式为:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (5)$$

### 3.5 SnS 薄膜的光学特性

对于太阳能电池和光电器件来说, 吸收层的光学性能是非常重要的。图 8 为 C ~ E 样品在 400 ~ 2 500 nm 波段的透射光谱和反射光谱。从图中可以得到, 样品透过率随波长而变化, 在紫外和可见光范围的透过率很低, 在近红外区则透过率较大, 反射率很小, 因此由紫外至吸收边为强吸收区域。可以根据公式

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1 - R}{T} \right), \quad (4)$$

式中,  $A$  是常数,  $\alpha$  为半导体材料的吸收系数,  $E_g$  为半导体材料的带隙,  $h\nu$  为光子能量<sup>[18]</sup>。系数  $n$  由电子跃迁的类型决定, 在直接允许跃迁和间接允许跃迁的情况下,  $n$  分别为 2 和 1/2。

根据计算结果作出  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线, 如图 10 所示。在吸收边附近得到直线, 说明  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  有线性关系, 所制备 SnS 薄膜为直接跃迁型半导体材料。将所得直线部分外推到横轴, 就可以得到对应的直接带隙  $E_g$ 。由图得到样

品 C ~ E 的直接带隙分别为 1.99, 1.92, 2.18 eV。本文所制备 SnS 薄膜的带隙较大,但是符合文献 [19-20] 的报道: 低于 100 nm 厚度的 SnS 薄膜的带隙在 1.6 ~ 2.3 eV 之间。本文所有样品的厚度在 60 ~ 70 nm 之间,较小的薄膜厚度导致吸收边缘移向更短的波长,从而导致带隙较大。

根据消光系数和吸收系数的关系:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}, \quad (6)$$

可以计算出消光系数。其中  $\alpha$  是吸收系数,  $\lambda$  是波长,  $\pi$  是常数。薄膜的折射率可由公式:

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}, \quad (7)$$

计算得出,其中  $R$  是薄膜反射率<sup>[17,21]</sup>。可见光范围内的消光系数  $k$  和折射率  $n$  分别如图 11 和图 12 所示。由图 12 可以看出,当波长在 400 ~ 650 nm

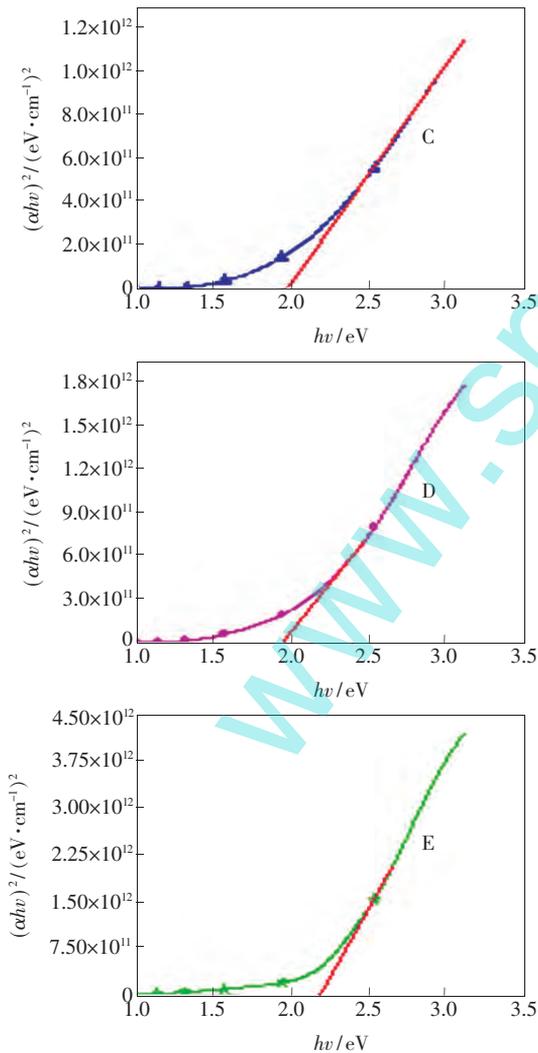


图 10 SnS 薄膜样品的  $(\alpha hw)^2 \sim hw$  曲线

Fig. 10  $(\alpha hw)^2$  vs.  $hw$  of SnS thin films

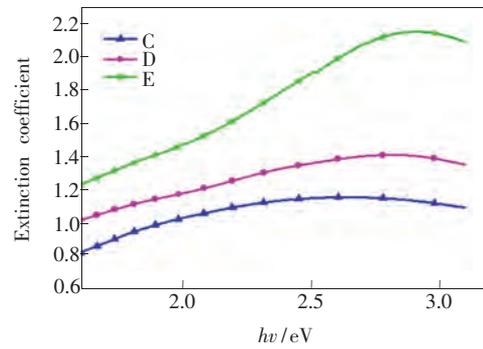


图 11 SnS 薄膜样品的消光系数

Fig. 11 Extinction coefficient of SnS films

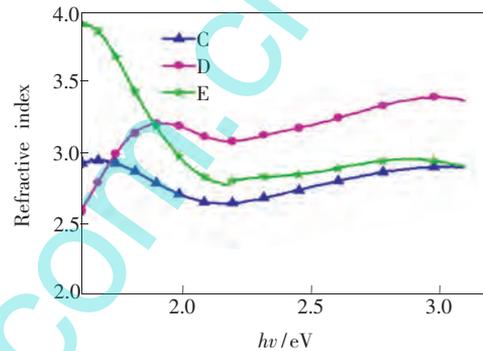


图 12 SnS 薄膜样品的折射光谱

Fig. 12 Refractive spectra of SnS thin films

之间时,样品 D 的折射率明显高于样品 C 和 E。当光子能量在吸收限以下的区域时,高折射率的薄膜更为致密,这对于太阳能电池和光电器件吸收层更为有利<sup>[17,22]</sup>。

根据公式:

$$\sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi}, \quad (8)$$

可得出薄膜样品的光电导率。其中  $\alpha$  是吸收系数,  $n$  是折射率,  $c$  是光速,  $\pi$  是常数。图 13 为薄膜样品在可见光范围下的光电导率。光电导率仅取决于薄膜的吸收系数和折射率,随着退火温度

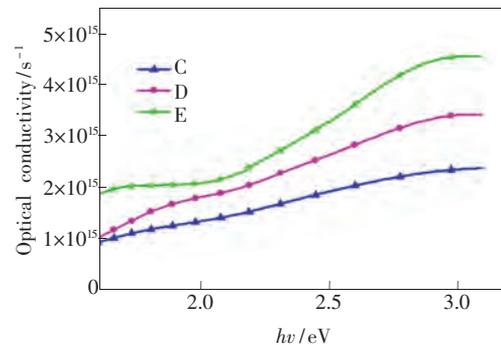


图 13 SnS 薄膜样品的光电导率

Fig. 13 Optical conductivity of SnS films

的升高而增大。

### 3.6 SnS 薄膜的电学特性

利用电子束蒸发法在 SnS 薄膜样品 C、D、E 上制备间距相等平行条状 In 电极, 测量两电极间的电压和电流关系, 采用公式:

$$\rho = \frac{Rad}{l}, \quad (9)$$

可计算出薄膜电阻率。其中  $l$  为 In 电极间距,  $a$  为电极长度,  $d$  为薄膜厚度。

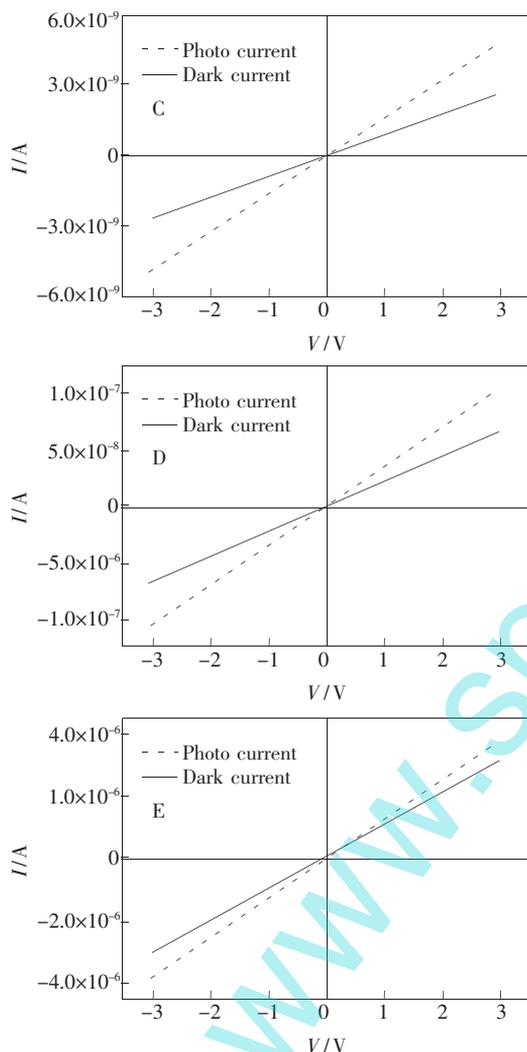


图 14 SnS 薄膜样品在有光照和无光照条件下的  $I-V$  特性曲线

Fig. 14 Photo current and dark current vs. voltage of SnS films

表 4 SnS 薄膜样品的电阻率及光电导暗电导之比

Table 4 Resistivity and  $G_{\text{photo}}/G_{\text{dark}}$  of the SnS thin films

样品	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	$G_{\text{photo}}/G_{\text{dark}}$
C	$1.85 \times 10^4$	1.81
D	699.42	1.58
E	14.97	1.20

图 14 是在无光照和有 LED 白光光源 ( $3.5 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射下测试得到的样品 C、D、E 的  $I-V$  特性曲线。由图可见, In 和 SnS 间形成了良好的欧姆接触, 并由此可计算出薄膜的光电导和暗电导, 它们的比值如表 4 所示。由表 4 可见, 随着退火温度的升高, 电阻率明显下降, 由  $1.85 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  下降到  $14.97 \Omega \cdot \text{cm}$ , 降低了 3 个数量级。样品 C、D 和 E 的光暗电导之比分别为 1.81, 1.58 和 1.20, 表明光照能产生光生载流子, 从而使电导率上升, 电阻率下降。

## 4 结 论

利用 PLD 法在玻璃衬底上制备了 SnS 薄膜, 而后所制备样品在不同温度下进行快速退火处理。通过 XRD 谱测试分析研究了不同退火温度对 SnS 薄膜的结晶状况的影响, 得出在快速退火温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  时, SnS 薄膜的结晶状况最好。利用 SEM 和 AFM 测试分析得到退火温度对薄膜的厚度和形貌有较大影响, 经过快速退火后, 随着退火温度的升高, 薄膜的厚度逐渐减小, 平均颗粒尺寸逐渐增大。通过测量薄膜的光学特性, 退火温度在  $300, 400, 500 \text{ }^\circ\text{C}$  下的 SnS 薄膜在可见光范围内的吸收系数超过  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  数量级, 薄膜的直接带隙分别为 1.99, 1.92, 2.18 eV。样品的折射率在  $400 \sim 650 \text{ nm}$  之间, 退火温度在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 折射率最高。在可见光范围内, 薄膜的光电导率随着退火温度的升高而增大。随着退火温度的升高, 薄膜的电阻率明显下降, 当退火温度为  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 薄膜有最小电阻率  $14.97 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Hartman K, Johnson J L, Bertoni M I, et al. SnS thin film by RF sputtering at room temperature [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(21):7421-7423.
- [ 2 ] Miles R W, Ogah O E, Zoppi G, et al. Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(14):4702-4705.
- [ 3 ] Subramanian B, Chinnappanadar S. Cathodic electrodeposition and analysis of SnS films for photoelectrochemical cells

- [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, 71(1):40-46.
- [4] Feng J, Honglie S, Chao G, *et al.* Preparation and properties of SnS films grown by two-stage process [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257(11):4901-4902.
- [5] Ghosh B, Bhattacharjee R, Banerjee P, *et al.* Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257(8):3670-3675.
- [6] Calixto-Rodriguez M, Martinez H, Sanchez-Juarez A, *et al.* Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7):2497-2499.
- [7] Avellaneda D, Delgado G, Nair M T S, *et al.* Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15):5771-5776.
- [8] Guastavino Y F, Llinares C, Djessas K, *et al.* SnS thin films grown by close spaced vapor transport [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19(23):2135-2137.
- [9] Cruz M, Morales J. XRD, XPS and Sn NMR study of tin sulfides by using chemical vaportransport methods [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, 175(2):359-365.
- [10] Sousa M G, Cunha A F, Fernandes P A. Annealing of RF-magnetron sputtered SnS<sub>2</sub> as a new route for single phase SnS thin films [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 592:80-85.
- [11] Ran F Y, Xiao Z W, Hiramatsu H, *et al.* Growth of high-quality SnS epitaxial film by H<sub>2</sub>S flow pulsed laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(7):072106-1-3.
- [12] Bian J M, Du G T, Hu L Z, *et al.* Growth and photo luminescence characteristic of high quality ZnO films by pulsed laser deposition(PLD) method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, 27(6):958-962 (in Chinese).
- [13] Mathews N R, García C C, Torres I Z. Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of pulse electro-deposited tin sulfide films [J]. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2013, 16(1):29-37.
- [14] Chandrasekhar H R, Humphreys R G, Zwick U, *et al.* Infrared and Raman-spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, 16(15):2177-2183.
- [15] Nikolic P M, Miljkovic L, Mihajlovic P, *et al.* Splitting and coupling of lattice modes in layer compound SnS [J]. *Phys. C: Solid State*, 1977, 10(11):L289-L292.
- [16] Koteeswara N, Reddy. Growth-temperature dependent physical properties of SnS nanocrystalline thin films [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(6):259-263.
- [17] Banai R E, Lee H, Motyka M A, *et al.* Optical properties of sputtered SnS thin films for photovoltaic absorbers [J]. *Browse J. Mag.*, 2013, 3(3):1084-1089.
- [18] Cheng S Y, Chen Y Q, Huang C C, *et al.* Characterization of SnS films prepared by constant-current electro-deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 500(2):96-100.
- [19] Cheng S Y, Conibeer G. Physical properties of very thin SnS films deposited by thermal evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(2):837-841.
- [20] Devika M, Reddy K N, Ramesh K, *et al.* Thickness effect on the physical properties of evaporated SnS films [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(2):H67-H73.
- [21] Kumar K S, Manoharan C, Dhanapandian S, *et al.* Effect of Sb dopant on the structural, optical and electrical properties of SnS thin films by spray pyrolysis technique [J]. *Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2013, 115:842-844.
- [22] Selim M S, Gonda M E, El-Shaarawy M G, *et al.* Effect of thickness on optical properties of theamally evaporated SnS films [J]. *Thin Sold Films*, 2013, 527(1):164-169.



刘磊(1990 -),男,山东济宁人,硕士研究生,2013年于辽宁石油化工大学获得学士学位,主要从事半导体薄膜材料与器件的研究。  
E-mail: 531825481@qq.com



梁齐(1958 -),男,安徽凤台人,副教授,1992年于合肥工业大学获得硕士学位,主要从事半导体薄膜材料与器件的研究。  
E-mail: liangqi@126.com