文章编号:1000-7032(2015)04-0429-08

膜厚对射频磁控溅射法制备的 SnS 薄膜结构和光学性质的影响

余 亮1,梁 齐1*,刘 磊1,马明杰1,史成武2

(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:利用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备 SnS 薄膜,用 X 射线衍射(XRD)、能谱仪(EDS)、原子力显微 镜(AFM)、场发射扫描电镜(FE-SEM)和紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)分别对所制备的薄膜晶 体结构、组分、表面形貌、厚度、反射率和透过率进行表征分析。研究结果表明:薄膜厚度的增加有利于改善薄膜的结晶质量和组分配比,晶粒尺寸和颗粒尺寸随着厚度的增加而变大。样品的折射率在1 500~2 500 nm 波长范围内随着薄膜厚度的增加而增大。样品在可见光区域吸收强烈,吸收系数达 10⁵ cm⁻¹量级。禁带 宽度在薄膜厚度增加到 1 042 nm 时为 1.57 eV,接近于太阳电池材料的的最佳光学带隙(1.5 eV)。

关 键 词: SnS 薄膜; 射频磁控溅射; 膜厚; 晶体结构; 光学性质
中图分类号: TN304; 0484.4
文献标识码: A
DOI: 10.3788/fgxb20153604.0429

Effect of Thickness on The Structure and Optical Properties of SnS Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering

YU Liang¹, LIANG Qi^{1*}, LIU Lei¹, MA Ming-jie¹, SHI Cheng-wu²

(1. School of Electronic Science & 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 prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering technique. The crystalline structure, composition, surface morphology, film thickness, transmittance and reflectance of the films were characterized by XRD, EDS, AFM, FE-SEM and UV-Vis-NIR spectroscopy, respectively. The results show that the increase of thin film thickness helps to improve the crystalline quality and component ratio of the film, and the grain sizes and particle sizes increase with the increasing of the film thickness. The refractive index of the sample increases with the increasing of film thickness in the wavelength range from 1 500 to 2 500 nm. The samples have strong absorption in the visible light region with the absorption coefficients of 10⁵ cm⁻¹ order. The energy bandgap (E_g) of the film with thickness of 1 042 nm is 1.57 eV, closes to the best optical bandgap of the solar cell materials(1.5 eV).

Key words: SnS thin film; RF magnetron sputtering; film thickness; crystalline structure; optical properties

1 引

言

近年来,许多金属硫族化合物被提出作为新

型太阳电池材料,因其具有适合太阳电池光吸收 层的多种物理化学性质而具有非常广阔的应用前 景^[1-2]。锡硫化合物有多种形式,如 SnS、SnS₂、

收稿日期: 2015-01-07;修订日期: 2015-02-13 基金项目:国家自然科学基金(51272061)资助项目

 Sn_2S_3 和 Sn_3S_4 等,其中最受关注的材料是 SnS。 SnS 具有很多优点,如直接禁带宽度为1.3~1.5 eV^[3],接近于太阳电池材料的最佳禁带宽度(1.5 eV),吸收系数达10⁴ cm⁻¹以上^[4],能量转换效率 的理论值高达25%^[5],组成元素含量丰富、价格 低廉、无毒^[6-7],因此非常适合作为太阳电池的吸 收层材料^[89]。制备 SnS 薄膜的方法较多,主要有 喷雾热解法^[1]、磁控溅射法^[2]、化学气相沉积 法^[3]、近空间升华法^[4]、热蒸发法^[10]、化学浴沉 积^[11]等。由于射频磁控溅射法可采用高纯 SnS 化合物靶材,制备过程也相对比较简单,并具有良 好的沉积环境,易于制备出高质量 SnS 薄膜,已开 始受到较多关注^[2,12-14]。

本文采用射频磁控溅射法制备了不同厚度的 SnS 薄膜,研究了薄膜厚度对 SnS 薄膜微结构、化 学组成和光学特性等的影响。

2 实 验

2.1 SnS 薄膜的制备

SnS薄膜样品是在室温条件下用射频磁控溅 射法在玻璃基片上生长。在沉积薄膜之前,基片 分别进行丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗各 10 min,烘干后放入沉积室。利用机械泵、分子泵 将沉积室真空抽至1.0×10⁻⁴ Pa,之后向沉积室 充入氩气,调节溅射压强为0.5 Pa,预溅射10 min 后开始沉积薄膜,溅射功率为100 W(溅射电压 0.2 kV,溅射电流0.5 A),沉积时间分别为15, 20,25,30 min。沉积结束后,将样品放置在沉积 室一段时间(大于1 h)。

2.2 样品的结构和性能表征

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 Cu Ka 线($\lambda = 0.154056$ nm),管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA,衍射角 2 θ 的测试范围为 10°~ 80°;扫描步长为 0.016 7°。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。用原子力显微镜(AFM,CSPM4000)测 定 SnS 薄膜的表面形貌。用场扫描电子显微镜 (FE-SEM,Sirion200,FEI)测定 SnS 薄膜的微观形 貌和厚度。用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR,Cary 5000)测量 SnS 薄膜在 400~2 500 nm 波长范围内的反射率和透射率,扫描步长为 1 nm。

3 结果与讨论

3.1 晶相分析

图 1 给出了溅射功率为 100 W、不同膜厚的 SnS 薄膜样品的 XRD 图。其中沉积时间为 15, 20,25,30 min 样品的标号分别为 a、b、c 和 d,膜 厚分别为 439,496,754,1 042 nm。

图 1 中 a 未出现衍射峰,表明样品 a 未结晶。 样品 b、c、d 的 XRD 图谱与 JCPDS 39-0354 标准 卡片能很好地吻合,表明所制备的薄膜为斜方晶 系的 SnS 多晶薄膜。样品 b、c、d 均在 31.690°位 置附近出现最强的衍射峰,对应于 SnS 的(111) 晶面,说明所制备的 3 个样品均沿(111)晶面择 优取向。另外,对于不同薄膜厚度的样品,其谱中 出现的衍射峰也有不同,样品 c 和 d 在 30.734°、 39.146°位置出现(101)、(131)衍射峰,样品 d 在 51.050°、60.004°位置出现(112)、(212)衍 射峰。





由图1对比可知,随着薄膜厚度的增加,样品的(111)衍射峰逐渐增强,(101)、(131)、(112)和(212)等晶面也逐渐显现出来,说明薄膜厚度的增加有利于改善薄膜的结晶质量,但薄膜的择优取向性略微变差。此外,样品 c和d在26.586°位置附近出现较弱的Sn₂S₃的(111)衍射峰,说明样品中存在少量的Sn₂S₃相成分,而a和b中也可能含有少量未结晶的Sn₂S₃相成分。

表1为不同溅射时间下制备的 SnS 薄膜样品的(111)衍射峰的半高宽(FWHM)与晶粒尺寸。 样品的晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算得出:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},\tag{1}$$

其中,D为薄膜样品的晶粒尺寸;k为 Scherrer 常

数,其值为0.9; $\lambda = 0.154$ 056 nm,为X 射线 Cu Ka 波长; β 为(111)晶面衍射峰的半高宽(公式 中单位为弧度); θ 为布拉格衍射角。由表1 可 见,在薄膜厚度较小时,晶粒尺寸也比较小;当薄膜厚度增大后,晶粒尺寸变大。当薄膜厚度为 1042 nm时,样品晶粒尺寸达到25.37 nm。

表 1 SnS 薄膜样品的 XRD(111) 衍射峰的 FWHM 值和晶粒尺寸

Table 1 FWHM OF XRD(111) diffraction and grain size of SnS films						
样品	薄膜厚度/nm	(111)FWHM/(°)	(111)布拉格衍射角/(°)	晶粒尺寸/nm		
а	439					
b	496	0.419	31.692	19.49		
с	754	0.323	31.690	25.28		
d	1 042	0.322	31.792	25.37		

3.2 组分分析

图 2 为 SnS 薄膜样品的 EDS 谱图。表 2 给出 溅射时间分别为 15,20,25,30 min 的 SnS 薄膜的 化学组分。所有样品均是富硫贫锡,结合样品的 XRD 分析,可知样品中含有 S 与 Sn 的其他化合物 (Sn₂S₃)。从表 2 可知, Sn 与 S 的量比随着薄膜厚 度的增大而减小,当厚度达到 1 042 nm 时, Sn 与 S 的量比为 1:1.13。可见随着薄膜厚度的增大,样 品中的其他相成分比例减少,有效地改善了样品 的组分配比。



满量程 2056 cts 光标:0.000 eV 满量程 2056 cts 光标:0.000 eV



Fig. 2 EDS spectra of SnS films with different thickness

表 2 不同厚度的 SnS 薄膜样品的化学组成



薄膜厚度/nm	Sn/%	S/%	Si/%	n(Sn): $n(S)$
439	11.28	15.80	73.12	1:1.38
496	13.21	17.48	69.32	1:1.32
754	29.27	33.90	36.83	1:1.15
1 042	31.57	35.57	32.85	1:1.13

3.3 形貌分析

图 3 中 FE-SEM 照片表征了在不同溅射时间条 件下沉积得到的 SnS 薄膜的断面形貌。由薄膜断面 确定不同溅射沉积时间(15~30 min)得到的 SnS 薄 膜的厚度分别为 439,496,754,1 042 nm,薄膜与衬底 结合良好,薄膜生长致密且未出现间隙和孔洞。

图 4 为不同厚度的 SnS 薄膜样品的表面形貌 AFM 图,扫描范围为 5 μm × 5 μm。由图可见,薄 膜 a 和 b 表面主要由较小颗粒构成,但还存在少 量的大颗粒;薄膜 c 和 d 表面由尺寸均匀的较大 颗粒构成。随着薄膜厚度的增大,样品平均颗粒 尺寸明显增大。

表3为不同厚度的 SnS 薄膜样品的表面粗糙 度及颗粒尺度分析。从表3可看出,样品 a、b 的 平均粗糙度较小,平均颗粒直径也较小;样品 c、d 的表面较为粗糙,平均颗粒的直径较大。实验结 果表明,当溅射功率不变时,随着薄膜厚度的增 加,颗粒的尺寸和粗糙度略增。表征结果与形貌 图直观结果相一致。



图 3 不同厚度的 SnS 薄膜样品的断面 FE-SEM 图

Fig. 3 Cross-sectional FE-SEM image of SnS films with different thickness



图 4 不同厚度的 SnS 薄膜样品的 AFM 图 Fig. 4 AFM images of SnS film samples with different thickness

表 3 不同厚度的 SnS 薄膜样品的表面粗糙度及颗粒尺 度分析

Table 3 Surface roughness and grain size analysis of SnS films with different thickness

	薄膜	平均	均方根	平均颗
样品	厚度/	粗糙度/	粗糙度/	粒直径/
	nm	nm	nm	nm
а	439	1.19	1.5	42.6
b	496	1.69	2.18	53.4
с	754	5.92	7.37	67.2
d	1 042	8.11	10.1	70.7

图 5 是厚度为 1 042 nm 的 SnS 薄膜表面的 FE-SEM 图。由图可见,样品表面由大小相近的 颗粒紧密堆积而成,表面较为平整,均匀性良好, 无孔洞和间隙。





Fig. 5 FE-SEM image of SnS film with thickness at 1 042 nm

3.4 光学性质分析

图 6 为不同厚度的 SnS 薄膜样品的反射光 谱。由图可见,所有样品的反射光谱在弱吸收区 域($E = hc/\lambda < E_g$)出现振荡现象。这种振荡现象 是由在 SnS 薄膜/空气介面和 SnS 薄膜/玻璃衬底 界面的反射光相互干涉所产生的,且反射光谱的 振荡 受 薄 膜 厚 度 和 吸 收 系 数 影 响。文 献 [12,15-17]利用反射光谱分别确定了 CdS、ZnS、 Cu(In,Ga) Se₂、Cu₂ZnSnS₄和 SnS 薄膜的禁带宽 度。禁带宽度 E_g 对应于反射光谱中强吸收与弱 吸 收 区 域 交 界 处 即 振 荡 消 失 处 的 光 子 能 量^[12,16-17]。从图 6 得到 厚度为 439,496,754, 1 042 nm样品的禁带宽度 E_g 分别是 2.03,1.93, 1.83,1.61 eV。

图 7 为不同厚度的 SnS 薄膜样品的透射光 谱。由图可见,在可见光范围内,所有薄膜样品透 过率很低,为强吸收区域;在近红外区样品透过率 较大,为弱吸收区域。同时,所有样品的透射光谱 在弱吸收区域出现振荡现象,强弱吸收区域的边 界随着膜厚的增加向长波长方向移动。

图 7 中 T_s 是玻璃衬底的透射光谱, T_M 和 T_m 分别是透射光谱中拟合波峰和波谷的包络线, 上 下包络线是使用 Orign 软件连接薄膜样品的透射 光谱波峰和波谷作出平滑近似的连线。基于包络 线法, 利用如下关系^[12,18]:







图 7 玻璃衬底和不同厚度的 SnS 薄膜样品的透射光谱 及上下包络线

Fig. 7 Transmittance of glass substrate and SnS films with different thickness, and the upper and lower envelope of the sample.

$$n = \left[N + \left(N^2 - s^2 \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \qquad (2)$$

$$N = 2s \frac{T_{\rm M} - T_{\rm m}}{T_{\rm M} T_{\rm m}} + \frac{s^2 + 1}{2}, \qquad (3)$$

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s} - 1\right)^{1/2},$$
 (4)

可以在薄膜的弱吸收区域计算出薄膜的折射率 n。图 8 为不同厚度样品的折射光谱。由图可见, 薄膜的折射率在可见光范围内随着波长的增加而 增大,在近红外区域变化趋于平缓。薄膜的折射 率在1 500~2 500 nm 范围内随着薄膜厚度的增 加而增大,折射率从 430 nm 的 2.5 增大到 1 042 nm 时的 3.3。当光子能量在吸收限以下的区域时,厚度为 754 nm 和 1 042 nm 的样品具有较高的折射率,而高的折射率意味着薄膜更为致密,这对于太阳电池吸收层更为有利^[14,19]。



图 8 不同厚度的 SnS 薄膜样品的折射光谱



由薄膜样品的透过率 T、反射率 R 及膜厚 d, 根据关系:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right),\tag{5}$$

可以计算出薄膜的吸收系数 α。图9 给出了不同 厚度样品的吸收系数。由图9 可以看出,样品的 吸收系数在透过率较大的区域相对较低,在禁带 宽度附近出现上升趋势,在可见光范围内吸收系数逐渐增大,达到10⁵ cm⁻¹量级。可见,SnS 适合 作为太阳电池的光吸收层材料。







根据消光系数与吸收系数的关系:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi},\tag{6}$$

可以得出消光系数 K,如图 10 所示。其中 α 是吸 收系数, λ 是波长。

对于直接跃迁的半导体,根据公式:

$$\alpha = A \, \frac{(hv - E_{\rm g})^n}{hv},\tag{7}$$

可以得到吸收系数 α 与光子能量 hv 的关系: $(\alpha hv)^2 \propto (hv - E_s)$,如图 11 所示。其中 α 为吸



图 10 不同厚度的 SnS 薄膜样品的消光系数



收系数,A 为常数,hv 为光子能量, E_g 为禁带宽度 能量,n 的值取决于跃迁方式。对于间接禁带宽 度半导体材料,n = 2;而对于直接禁带宽度半导 体材料,n = 0.5。SnS 薄膜为直接禁带宽度半导 体材料,因此n = 0.5。

由图 11 可以得到,厚度为 439,496,754, 1 042 nm的薄膜样品的禁带宽度分别是 1.97, 1.88,1.79,1.57 eV。由吸收系数得到禁带宽度 均略小于由反射光谱得到的禁带宽度,这是由于 样品的吸收系数在光子能量超过 *E*_g 后是逐渐增 加的,且当薄膜厚度较小时,在 SnS 薄膜/空气介 面和 SnS 薄膜/玻璃衬底界面的反射光仍能够相



Fig. 11 $(\alpha hv)^2$ vs. hv plots for SnS film samples with different thickness

互干涉^[17]。由图 11 可知,禁带宽度随着薄膜厚度的增加而减少,但都大于标准 SnS 的直接禁带宽度(1.3~1.5 eV)。这可能是受颗粒尺寸不同的影响^[20-21],还可能在一定程度上受样品中 Sn元素与 S 元素形成的多相所影响^[10]。结合样品的 EDS 和 XRD 分析可知,随着薄膜厚度的增加,薄膜样品中的其他相(Sn₂S₃ 的禁带宽度为 2.0 eV)逐渐减少,薄膜样品的直接禁带宽度逐渐接近 SnS 的直接禁带宽度。其中厚度为 1 042 nm的样品禁带宽度为 1.57 eV,接近于太阳能吸收最佳禁带宽度 1.5 eV,所以厚度与此相近的 SnS 薄膜非常适合作为太阳电池的吸收层材料。

4 结 论

利用射频磁控溅射法在玻璃衬底上沉积 SnS

薄膜,研究了薄膜厚度对 SnS 薄膜的晶体结构、表面形貌及光学特性等的影响。结果表明:厚度为439 nm 的 SnS 薄膜未结晶,厚度为496~1042 nm 的薄膜样品均沿着(111)晶面择优生长,薄膜厚度的增加有利于改善薄膜的结晶质量。薄膜的晶粒尺寸和平均颗粒尺寸随着厚度的增加而变大。薄膜厚度的增大能有效地改善样品的组分配比。薄膜样品的折射率在1500~2500 nm 的波长范围内随着薄膜厚度的增加而增大,折射率从430 nm 厚度的2.5 增大到1042 nm 厚度的3.3。样品在可见光区域吸收强烈,样品吸收系数达10⁵ cm⁻¹量级。禁带宽度随着薄膜厚度的增加而减小,厚度为439,496,754,1042 nm 的薄膜样品的直接禁带宽度分别为1.97, 1.88,1.79,1.57 eV。

参考文献:

- [1] Ramakrishna Reddy K T, Koteswara Reddy N, Miles R W. Photovoltaic properties of SnS based solar cells [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, 90(18-19):3041-3046.
- [2] Banai R E, Lee H, Lewinsohn M, et al. Investigation of the absorption properties of sputtered tin sulfide thin films for photovoltaic applications [C]//38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Austin, USA: IEEE, 2012:164-169.
- [3] Avellaneda D, Nair M T S, Nair P K. Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(7):2500-2502.
- [4] Yanuar, Guastavino F, Llinares C, et al. SnS thin films grown by close spaced vapor transport [J]. J. Mater. Sci. Lett., 2000, 19(23):2135-2137.
- [5] Wei G P, Zhang Z L, Zhao W M, et al. Investing on SnS film by RF sputtering for photovoltaic application [C]//IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, USA: IEEE, 1994:365-368.
- [6] Ray S C, Karanjai M K, DasGupta D. Structure and photoconductive properties of dip-deposited SnS and SnS₂ thin films and their conversion to tin dioxide by annealing in air [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 350(1-2):72-78.
- [7] Gou X L, Chen J, Shen P W. Synthesis, characterization and application of SnS_x(x = 1, 2) nanoparticles [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 93(2-3):557-566.
- [8] Yue G H, Wang W, Wang L S, et al. The effect of anneal temperature on physical properties of SnS films [J]. J. Alloys Compd., 2009, 474(1-2):445-449.
- [9] Ghosh B, Das M, Banerjee P, et al. Characteristics of metal /p-SnS Schottky barrier with and without post-deposition annealing [J]. Solid State Sci., 2009, 11(2):461-466.
- [10] 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(17):4702-4705.
- [11] Turan E, Kul M, Aybek A S, et al. Structural and optical properties of SnS semiconductor films produced by chemical bath deposition [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42(24):245408-1-6.
- [12] Stadle A, Schimper H J, Brendel U, et al. Analyzing UV/Vis/NIR spectra with the single-layer model-sputtered SnS thin films I: Space-time dependencies [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(22):7951-7958.
- [13] Hartman K, Johnson J L, Bertoni M I, et al. SnS thin-films by RF sputtering at room temperature [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(21):7421-7424.

- [14] Banai R E, Lee H, Motyka M A, et al. Optical properties of sputtered SnS thin films for photovoltaic absorbers [J]. IEEE J. Photovolt., 2013, 3(3):1084-1089.
- [15] Kumar V, Sharma S K, Sharma T P, et al. Band gap determination in thick films from reflectance measurements [J]. Opt. Mater., 1999, 12(1):115-119.
- [16] Bar M, Nishiwaki S, Weinhardt L, et al. Depth-resolved band gap in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films [J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 93(24):244103-1-3.
- [17] Sun L, He J, Kong H, et al. Structure, composition and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by pulsed laser deposition method [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2011, 95(10):2907-2913.
- [18] Shaaban E R, El-Kabnayb N, Abou-sehly A M, et al. Determination of the optical constants of thermally evaporated amorphous As₄₀S₆₀, As₃₅S₆₅ and As₃₀S₇₀ using transmission measurements [J]. Physica B, 2006, 381(1-2):24-29.
- [19] Selim M S, Gouda M E, El-Shaarawy M G, et al. Effect of thickness on optical properties of thermally evaporated SnS films [J]. Thin Solid Films, 2013, 527(1):164-169.
- [20] Mohamed S H, El-Hagary M, Emam-Ismail M. Thickness and annealing effects on the optoelectronic properties of ZnS films [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43(7):075401-1-7.
- [21] Prathap P, Revathi N, Venkata Subbaiah Y P, et al. Thickness effect on the microstructure morphology and optoelectronic of ZnS [J]. J. Phys. : Condens. Matter, 2008, 20(3):035205-1-10.



余亮(1991 -),男,安徽铜陵人,硕 士研究生,2012 年于合肥工业大学 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: a340721@163.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