

文章编号 :1003-8213(2008)04-0032-03

基片温度对真空热蒸发的 SnS 薄膜性能的影响

贾宏杰,程树英

(福州大学 物理与信息工程学院 福建省光催化重点实验室
省部共建国家重点实验室培育基地,福州 350002)

摘要:利用真空热蒸发法在玻璃基片上制备 SnS 薄膜,在 50 ~ 200 之间,研究了基片温度对 SnS 薄膜的结构、形貌和光电性能的影响。结果表明,随着基片温度的升高,SnS 薄膜的结晶度越好,薄膜变得更光滑,薄膜颗粒也增大了;薄膜的平均粗糙度从 19.1 nm 减小到 3.92 nm,薄膜颗粒的平均粒径从 108 nm 增大到 150 nm。而且随着基片温度的升高,SnS 薄膜的载流子浓度从 $7.118 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $2.169 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,而电阻率从 $641.8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $206.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。但是基片温度对薄膜的物相结构和导电类型没有影响。在不同基片温度下,所制备的薄膜都是具有正交结构的多晶 SnS,在(111)晶面上有很强的择优取向,其导电类型都为 p 型。

关键词:SnS 薄膜;真空热蒸发;性能;基片温度

中图分类号:TN304.055 **文献标识码**:A

1 引言

族化合物 SnS 是具有立方晶体结构的半导体材料,由于 S 和 Sn 元素储量丰富,SnS 无毒,其光学带隙为 $1.3 \text{ eV} \sim 1.5 \text{ eV}$ ^[1-2],与太阳辐射中的可见光有很好的光谱匹配,其理论光电转换效率可达 25%,吸收系数 $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ^[3-4]。适合于用作太阳能电池的吸收层材料^[5]。

一般来说,材料表面结构的微小变化都会引起材料性能的改变,从而使器件性能发生较大的改变,所以材料结构对器件性能起着至关重要的作用。基片温度对 SnS 薄膜的结构形貌和性能具有一定的影响,在国内外文献报道中,研究基片温度对 SnS 薄膜表面性能影响的相关文章很少^[6]。本文采用真空热蒸发在玻璃基片上沉积 SnS 薄膜,研究基片温度对薄膜性能的影响,以期制备优化的 SnS 薄膜,为研制新型薄膜电池吸收层材料奠定基础。

2 实验部分

本实验利用 DMDE-450 光学多层镀膜机将 SnS 粉末直接真空热蒸发到玻璃基片上。由于基片洁净程度直接影响到薄膜质量的好坏,因此,在本实验中制定了严格的玻璃基片清洗过程,其步骤如下:先用铬酸浸泡 2 h,然后分别用丙酮、无水乙醇超声清洗 15 min,再用蒸馏水超声清洗 15 min,最后在

160 条件下烘烤 1 h 备用。以纯度为 99.5% 的 SnS 粉末作为原材料,以陶瓷干锅为蒸发源,采用真空热蒸发技术制备 SnS 薄膜。实验中改变的参数主要是基片温度,分别为 50,150 和 200,其它实验参数参照本课题组的前期成果^[7],即真空度 $5.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、蒸发源与基片的距离为 10 cm、蒸发电压为 95 V、蒸发电流为 34 A、蒸发时间为 9 min。

利用 X'Pert-MPD 型 X 射线仪对薄膜进行物相结构分析,利用 CSPM5000 型原子力显微镜对薄膜进行表面形貌分析,利用 HMS-3000 型霍尔测量系统研究薄膜半导体性能。

3 结果与分析

3.1 XRD 分析

图 1 所示分别是基片温度为 50,150 和 200 下制备的 SnS 薄膜 XRD 图。由图 1a 可以看出,薄膜在(111),(101),(021),(120),(131),(141),(002),(211),(151),(122)和(042)(2 分别为 $31.71^\circ, 30.75^\circ, 27.53^\circ, 26.23^\circ, 39.25^\circ, 44.15^\circ, 45.45^\circ, 49.49^\circ, 51.15^\circ, 53.23^\circ$ 和 56.41°) 等方向具有明显的衍射峰,这与卡号为 JCPDS39-354 的标准 SnS 衍射峰比较吻合,表明所得样品是正交结构的 SnS 薄膜。同时,在 2θ 为 28.51° 和 35.11° 处出现了 SnO(卡号为 JCPDS13-111)的两个衍射峰(112)和(200),表明样品中还存有少量的 SnO,这可能是镀膜料在大气环境中表面被氧化的

收稿日期:2008-05-23

基金项目:福建省科技厅重点项目、福建省自然科学基金和科技三项项目资助(2008I0019;2006J0032;2006F5062);福建省光催化省部共建国家重点实验室培育基地开放课题科技厅重点项目(K-081005)

作者简介:贾宏杰(1981-),男,甘肃人,硕士研究生,主要从事微机电材料与器件的研究;程树英(1966-),女,福建人,博士、教授,主要从事光电材料与器件的研究。

结果。图 1b 和图 1c 与图 1a 的相比,变化趋势一致,只是衍射峰更强,表明基片温度为 150 和 200 时所制备样品也是正交结构的 SnS 薄膜,但结晶度更好。综上所述,基片温度的升高有利于薄膜的结晶。

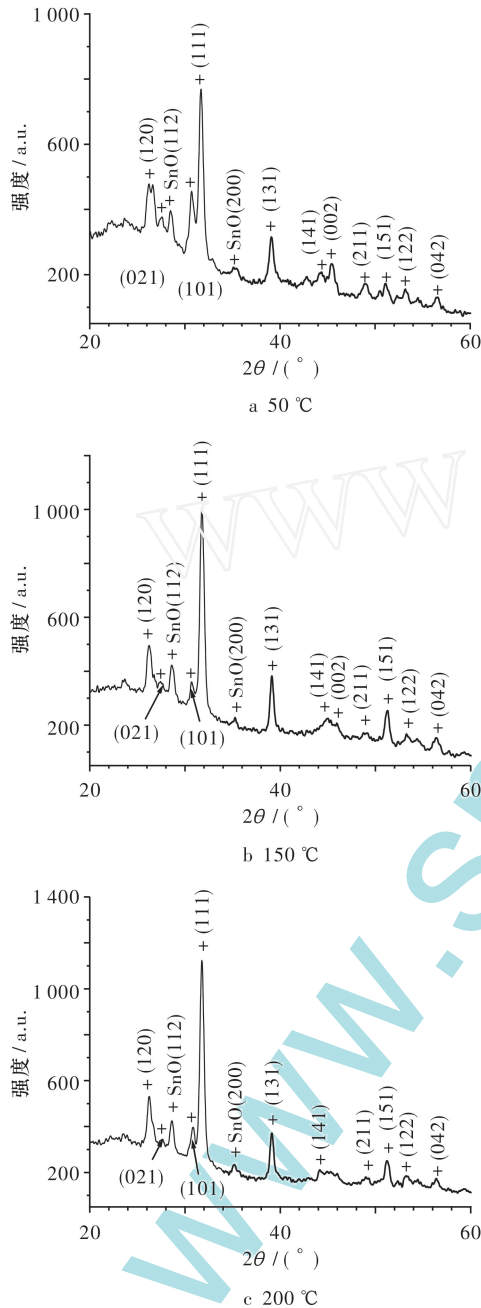


图 1 不同基片温度下制备的 SnS 薄膜样品的 XRD 谱图

3.2 表面形貌分析

图 2 所示分别是基片温度为 50 ,150 和 200 制备的 SnS 薄膜的原子力(AFM)三维显微图片,图片尺寸均为 10 μm ×10 μm。由图可以看出,薄膜表面致密,晶粒均匀,具有很好的微结构。经分析得出,随着基片温度从 50 升高到 200 ,SnS 薄膜表面平均粗糙度变小,从 50 时的 19.1 nm 减小到 200 时的 3.92 nm。这可能是由于当基片温度较低

时,原子迁移率小,原子在表面上的重新排列较困难,因而表面粗糙度较大。随着基片温度的升高,基片表面的原子迁移率增大,这使得薄膜表面的起伏被拉伸,粗糙度减小;当基片温度从 50 升高到 200 时,薄膜的颗粒平均直径变大,由 50 时的 108 nm 增大到 200 时的 150 nm,表明基片温度的升高减小了薄膜表面粗糙度,有利于薄膜颗粒的生长。

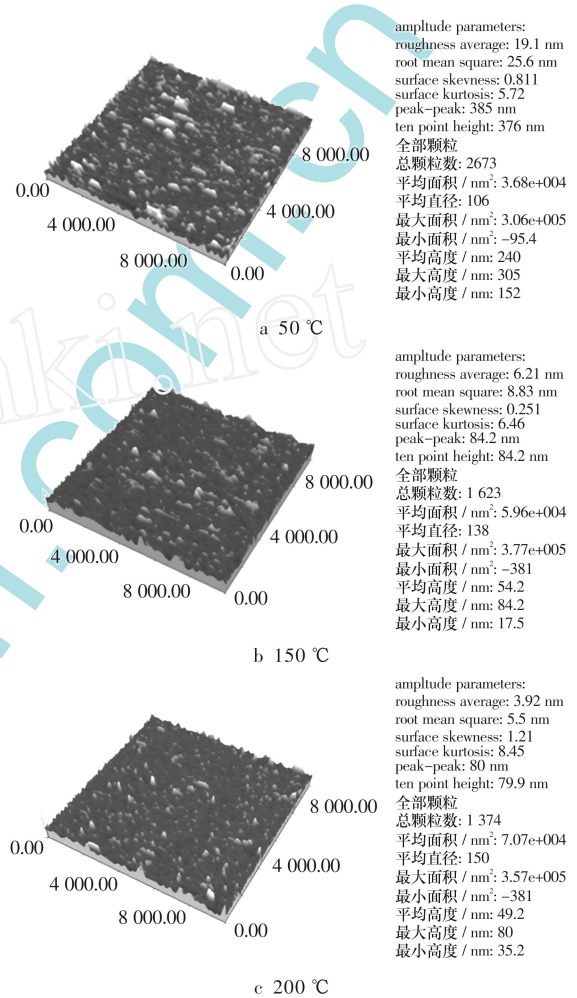


图 2 不同基片温度下制备的 SnS 薄膜样品的 AFM 图

3.3 电学性能研究

半导体的霍尔效应是半导体中载流子在电场和磁场同时存在时载流子的迁移现象。由霍尔系数可以确定半导体的导电类型和载流子浓度。再在无磁场情况下进行欧姆测量可以得到样品的电阻率和载流子的迁移率。本文在常温下,对所制备样品进行霍尔测量。表 1 列出了样品的载流子浓度、霍尔迁移率、电阻率和霍尔系数的测试结果。从表 1 可以看出霍尔系数均大于 0,表明所制备的样品均为 p 型。随着基片温度的升高,样品的载流子浓度在增大,由 50 时的 $7.118 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 200 时的 $2.169 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;而霍尔迁移率和电阻率变小,当温度高于 150 时,电阻率降低到 300 Ω·cm 以下,但比文献 [7] 报道的相同方法制备的 SnS 薄膜的电阻率高,这可能与镀膜料的纯度比较高 (99.5 %) ,而含

杂质较少有关。综上所述,基片温度对样品的半导体特性影响显著。因此,进一步优化基片温度,能够改善薄膜的半导体特性。

表 1 不同温度下制备的 SnS 薄膜样品的 Hall 测试

基片温度 /	载流子浓度 / cm^{-3}	迁移率 / ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	电阻率 / ($\Omega \cdot \text{cm}$)	平均霍尔系数 / ($\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)
50	7.118×10^{13}	136.6	641.8	8.770×10^4
150	7.545×10^{14}	13.95	285.5	8.274×10^3
200	2.169×10^{15}	28.95	206.2	2.878×10^3

4 结论

本文通过调节基片温度利用真空热蒸发技术制备了 SnS 薄膜。实验结果显示,所制备的薄膜具有正交结构的 SnS,且在(111)晶面上具有择优生长取向。随着基片温度的提高,薄膜的结晶度越好。说明基片温度的升高能够减小薄膜表面粗糙度,有利于薄膜颗粒的生长。基片温度从 50 升高到 200 时,载流子浓度从 $7.118 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $2.169 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,而电阻率从 $641.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $206.2 \Omega \cdot \text{cm}$,但薄膜的导电类型不受基片温度影响,都是 p 型。说明基片温度对薄膜的表面形貌和电学性能均有一定影响,但对其物相结构和导电类型没有影响。

参考文献:

[1] El-Nahass M M, Zeyada H M, Aziz M S, et al. Optical

properties of thermally evaporated SnS thin films [J]. *Optical Materials*, 2002, 20: 159 - 170.

[2] Devika M, Koteeswara Reddy N, Sreekantha Reddy D, et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline SnS Films Grown by Thermal Evaporation Technique [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(2): 130 - 135.

[3] Takeuchi K, Ichimura M, Arai E, et al. SnS thin films Fabricated by pulsed and normal electrochemical deposition [J]. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 2003, 75: 427 - 432.

[4] Muller Richard S. *Microsensor* [M]. New York: The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 1991.

[5] Sekhar C Ray, Malay K Karanjai, Dhruva Das Gupta. 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: 72 - 78.

[6] Devika M, Koteeswara Reddy N, Ramesh K, et al. Influence of substrate temperature on surface structure and electrical resistivity of the evaporated tin sulphide films [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253: 1673 - 1676.

[7] 程树英, 钟南保, 黄赐昌, 等. 热蒸发法制备 SnS 薄膜及其表征. *真空科学技术学报*, 2005, 25(4): 290 - 296.

Influence of Substrate Temperature on Properties of SnS Films Prepared by Thermal Evaporation

JIA Hong-jie, CHENG Shuying

(State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis and College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: SnS thin films were deposited on glass substrates by using the thermal evaporation technique at different substrate temperatures. By varying the substrate temperature in the range of 50 ~ 200 , the influence of the substrate temperature on the microstructure, morphology and photo-electrical properties of the films was investigated. The research result shows following: With the increase of substrate temperature from 50 to 200 , the crystallinity and smoothness of SnS films become better, and the grains in the films become bigger, and the average roughness is reduced from 19.1 nm to 3.92 nm, and the average diameter is increased from 100 nm to 150 nm. With the increase of substrate temperature from 50 to 200 , the carrier concentration of the films is increased from $7.118 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ to $2.169 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, while the resistivity is decreased from $641.8 \Omega \cdot \text{cm}$ to $206.2 \Omega \cdot \text{cm}$. However, the substrate temperature has no effect on the phase and conductivity of the films. The SnS films prepared at different substrate temperature are polycrystalline SnS with orthogonal structure, and the crystallites in the films are exclusively oriented along the(111) direction. And the films are of p-type conduction.

Key words: SnS thin films; vacuum thermal evaporation; property; substrate temperature