

文章编号: 1000-7032(2016)09-1114-10

射频磁控溅射法制备 SnS 薄膜及其结构和光学特性

刘丹丹¹, 李学留¹, 李 琳¹, 史成武², 梁 齐^{1*}

(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沉积 SnS 薄膜并对其进行快速退火处理, 利用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman)、X 射线能量色散谱 (EDS)、原子力显微镜 (AFM) 和紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 分光光度计研究了不同溅射功率 (60 ~ 120 W) 条件下制备的 SnS 薄膜的晶体结构、物相组成、化学组分、表面形貌以及有关光学特性。结果表明: 经快速退火的薄膜均已结晶, 提高溅射功率有利于改善薄膜的结晶质量、生长择优取向程度和化学配比, 薄膜的平均颗粒尺寸呈增大趋势; 溅射功率为 100 W 的薄膜样品的结晶质量和择优取向度高, 薄膜应变最小, 且为纯相 SnS 薄膜, Sn/S 组分的量比为 1:1.09, 吸收系数达 10^5 cm^{-1} 量级, 直接禁带宽度为 1.54 eV。

关键词: SnS 薄膜; 射频磁控溅射; 快速退火; 晶体结构; 光学特性

中图分类号: TN304; O484

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20163709.1114

Structural and Optical Properties of SnS Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

LIU Dan-dan¹, LI Xue-liu¹, LI Lin¹, SHI Cheng-wu², LIANG Qi^{1*}

(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 and then were rapidly annealed. The crystalline structure, phase composition, chemical composition, surface morphology and relevant optical properties of SnS thin films grown under various sputtering power (60 – 120 W) are investigated by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM) and ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometry (UV-Vis-NIR). The results show that all the rapidly annealed thin films are crystallized. The crystalline quality, degree of preferential orientation and stoichiometry of thin films are improved and the average particle sizes of thin films are enlarged by the increase of sputtering power. Under the condition of sputtering power of 100 W, the sample has high crystalline quality and degree of preferential orientation, the least strain, pure-phase SnS thin film, Sn/S mole ratio of 1:1.09, the absorption coefficient of 10^5 cm^{-1} and the direct band-gap of 1.54 eV.

Key words: SnS thin film; RF magnetron sputtering; rapid thermal annealing; crystalline structure; optical properties

收稿日期: 2016-05-01; 修订日期: 2016-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(51272061) 资助项目

1 引言

近年来,许多金属硫化物已成为新型太阳能电池的光吸收材料,而其中二元锡硫化合物 SnS 备受关注。SnS 具有诸多优点,如化学组成简单、原料来源丰富且无毒^[1-2]、直接禁带宽度(1.3 ~ 1.5 eV^[3])接近太阳能电池的最佳禁带宽度(1.5 eV)、理论转换效率高达 25%^[4]、在可见光范围内吸收系数达 10^4 cm^{-1} 以上^[5]等,适合作为太阳能电池和光电器件的吸收层^[6-8]。

目前,制备 SnS 薄膜的方法主要有真空蒸发法^[9]、喷雾热解法^[10]、化学水浴法^[3]、磁控溅射法^[11]、化学气相沉积法^[12]、近空间升华法^[2]、脉冲激光沉积(PLD)法^[13]等。射频磁控溅射法是一种具有较多特点的薄膜制备方法,如可直接采用化合物靶材溅射、制备参数易于分别控制、生长环境和生长过程稳定、易于生长高质量薄膜等^[14-15]。

本文利用射频磁控溅射法在室温条件下在玻璃衬底上沉积并经快速退火处理制备 SnS 薄膜。室温沉积的目的是减少沉积物的再蒸发以保持尽可能高的沉积速率,特别是可以减少 S 的散失;而快速退火是为了有效改善薄膜结晶质量,同时减少 S 的散失以保持理想的组分配比^[16]。论文研究了溅射功率对所制备 SnS 薄膜的晶体结构、化学组分、表面形貌以及有关光学性质的影响。迄今为止,还未见关于利用射频磁控溅射法室温沉积结合快速退火制备 SnS 薄膜的研究报道。

2 实验

2.1 SnS 薄膜的制备

薄膜制备所用的设备是多靶磁控溅射系统(JGP450型,中科院沈阳科学仪器研制中心有限公司)和快速退火系统(RTP-1000D4,MTI)。溅射靶材为 SnS 化合物靶材(纯度为 99.999%,Sn/S 的量比为 1:1)。

薄膜制备前对玻璃和硅基片分别进行丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗。

沉积室本底真空度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,基片温度为室温,溅射气体氩气的压强为 0.5 Pa,射频溅射功率分别取 60,80,100,120 W,沉积时间均为 30 min。沉积的薄膜样品在氩气气氛中进行快速

退火,退火温度为 300 °C,升温速率为 10 °C/s,恒温时间 300 s,然后自然降温。

2.2 薄膜表征

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 K α 射线($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),测试电压为 40 kV,测试电流为 30 mA,衍射角 2θ 范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$;扫描步长为 0.0167° 。用显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman Evolution HORIBA JOBIN YVON)对 SnS 薄膜的物相组成进行分析,激光波长为 532 nm。用 X 射线能量色散谱(EDS, JSM-6490LV,日本电子)对 Si(100)基片上制备的 SnS 薄膜进行组分分析。用原子力显微镜(AFM, CSPM4000,本原纳米)表征 SnS 薄膜的表面形貌,并通过薄膜划痕形貌扫描测定薄膜厚度。用紫外-可见-近红外分光光度计(TU-1901,北京普析)测量 SnS 薄膜的吸收光谱,波长范围为 300 ~ 900 nm,扫描步长为 1 nm。

3 结果与讨论

3.1 SnS 薄膜的晶体结构分析

图 1 为在不同溅射功率条件下制备后未经过退火的 SnS 薄膜的 XRD 图。编号 a、b、c 和 d 分别表示 60,80,100,120 W 条件下制备的样品。由图可见,样品 a 和 b 没有结晶,而样品 c 和 d 都已结晶。样品 c 结晶程度不高,样品 d 结晶状况良好。将样品衍射谱与 JCPDS No. 39-0354 卡片对比,(111)标准峰位 2θ 为 31.53° ,样品 c 的(111)峰位于 31.04° ,与标准衍射峰位偏离较大;样品 d 的(111)峰位于 31.64° ,与标准衍射峰位能够较好地吻合,且强度较大,该样品还出现较弱的(101)、(131)和(212)衍射峰,可见样品 d 具有较强沿(111)晶面择优取向生长的特点。这表明当溅射功率较高时,SnS 薄膜无需退火处理就可以结晶。

图 2 为在不同溅射功率条件下制备并经过快速退火的 SnS 薄膜的 XRD 图,编号 a、b、c 和 d 分别表示 60,80,100,120 W 条件下制备的样品。图中的 SnS 薄膜的衍射峰均与 JCPDS No. 39-0354 卡片中相应的衍射峰位能够很好地吻合。这表明制备出的薄膜样品均有良好的结晶性。所有的 SnS 薄膜均对应(111)和(101)晶面的衍射峰,且 4 个样品均沿(111)峰择优取向。(111)和(101)

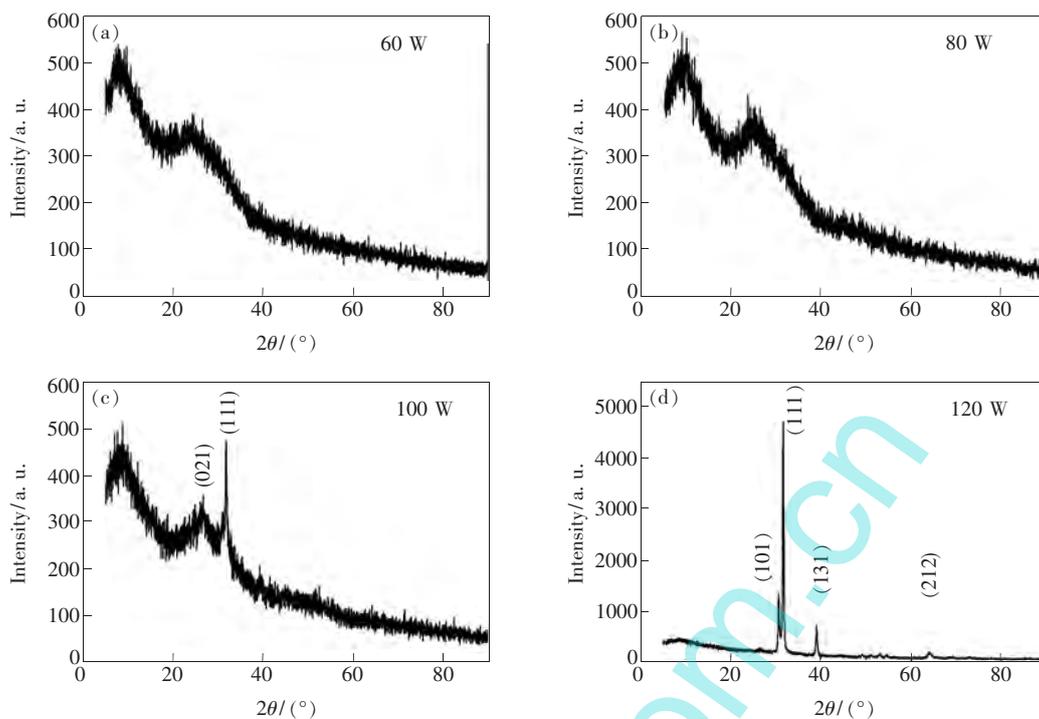


图 1 60 W (a)、80 W (b)、100 W (c) 和 120 W (d) 溅射功率下制备的未退火的 SnS 薄膜的 XRD 图。

Fig. 1 XRD patterns of the as-deposited SnS thin films sputtered at 60 W (a), 80 W (b), 100 W (c), and 120 W (d), respectively.

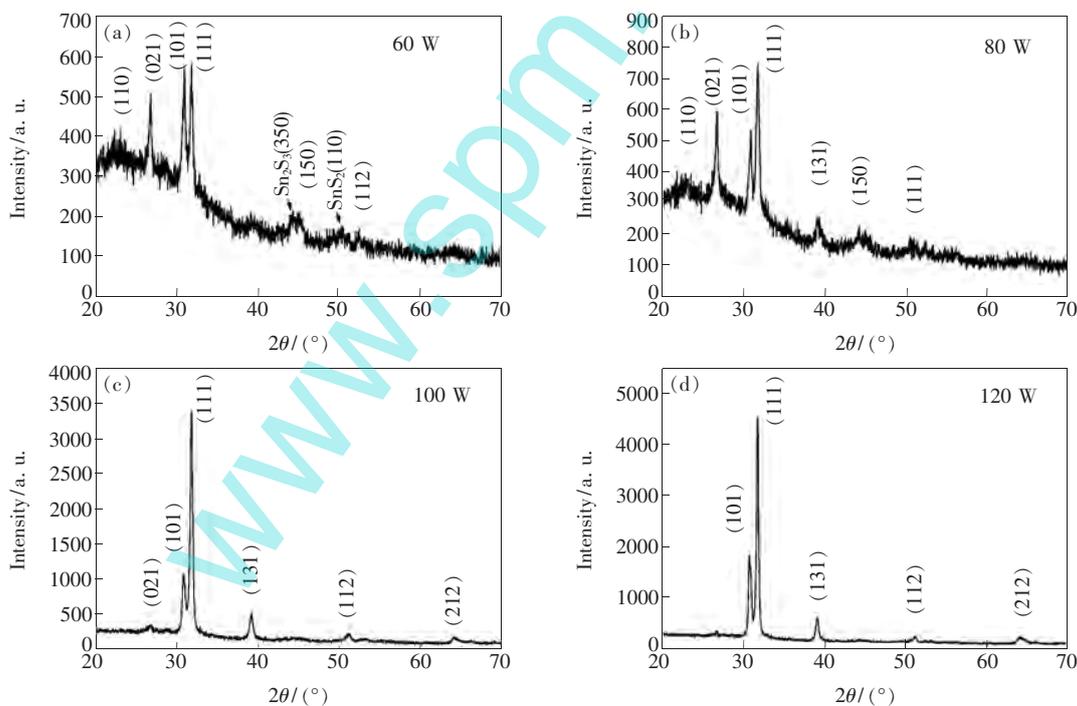


图 2 60 W (a)、80 W (b)、100 W (c) 和 120 W (d) 溅射功率下制备并经快速退火的 SnS 薄膜的 XRD 图。

Fig. 2 XRD patterns of the rapidly annealed SnS thin films sputtered at 60 W (a), 80 W (b), 100 W (c), and 120 W (d), respectively.

标准峰分别位于 31.53° 和 30.47° 。溅射功率为 60 ~ 120 W 条件下制备的薄膜样品 (111) 峰分别位于 31.77° , 31.71° , 31.72° , 31.69° ; (101) 峰分

别位于 30.86° , 30.82° , 30.74° , 30.69° 。其中, 样品 a 还在 44.49° 和 50.17° 处分别出现了强度较低的 $\text{Sn}_2\text{S}_3(350)$ 和 $\text{SnS}_2(110)$ 衍射峰, 说明样品

a 为 SnS 及少量的 Sn₂S₃ 和 SnS₂ 组成的混合相。样品的衍射峰位较标准衍射峰位有一些偏差,其原因可能是薄膜表面应力或晶格常数的改变。在溅射功率为 60 W 和 80 W 下制备的 SnS 薄膜有 (021) 峰;而当溅射功率增至 100 W 和 120 W 时,样品出现(131)和(212)峰。功率为 80 W 条件下制备的样品有(131)峰,但没有(212)峰。这表明不同溅射功率下制备的 SnS 薄膜均为多晶薄膜,溅射功率的不同使薄膜样品中晶粒生长取向所对应的晶面也发生变化。根据以上分析可知,所有薄膜样品均符合斜方晶系硫锡矿的结构。样品 c 和 d 的(111)峰强度很大,结晶程度很高。薄膜样品 a、b、c 和 d 的厚度分别为 213.2,393.8,496.2,1036.7 nm,随着溅射功率的增大,薄膜的厚度随之增大;样品的结晶程度也随膜厚的增大而提高。

表 1 是在不同溅射功率下制备并经过快速退

表 1 在不同溅射功率下制备并经过快速退火的 SnS 薄膜参数

Tab.1 Parameters of SnS thin films deposited at various sputtering power together with the rapid annealing

| 样品 | a/nm | b/nm | c/nm | V/nm ³ | I(111)/I(101) | I(111)/I(131) |
|----------|-------|-------|-------|-------------------|---------------|---------------|
| a | 0.419 | 1.199 | 0.401 | 0.201 | 1.019 | 2.759 |
| b | 0.419 | 1.212 | 0.401 | 0.204 | 1.405 | 2.937 |
| c | 0.426 | 1.126 | 0.399 | 0.191 | 3.619 | 6.351 |
| d | 0.426 | 1.131 | 0.399 | 0.192 | 2.496 | 7.563 |
| 039-0354 | 0.433 | 1.119 | 0.398 | 0.193 | 1.429 | 2.000 |

表 2 给出利用 XRD 结果计算退火后 SnS 薄膜样品的晶粒尺寸和半高宽值。由 Scherrer 公式(4)计算得出薄膜晶粒尺寸:

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta, \quad (4)$$

其中, D 为薄膜的晶粒尺寸; k 为 Scherrer 常数,其值为 0.9; λ 为 X 射线 Cu Kα 波长,为 0.154 06 nm; β 为(111)晶面衍射峰的半高宽度; θ 为布拉格衍射角。通过表 2 可知,当溅射功率较小时,晶粒尺寸比较小;当溅射功率增大后,晶粒尺寸

火的 SnS 薄膜样品的晶格常数、晶胞体积和择优取向度。其中,晶格常数 a、b 和 c 是根据样品 XRD 衍射峰的晶面指数与峰位,以及布拉格公式

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta, \quad (1)$$

和斜方晶系面间距公式

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

计算得出的^[17]。根据晶格常数计算晶胞体积 V^[18],公式为:

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

样品的(111)晶面的面间距分别为 0.281 5,0.281 9,0.281 9,0.282 1 nm,均比标准值 0.283 5 nm 小。由数据可见,样品 c 和 d 的晶格常数和晶胞体积与标准值更为接近。

计算 SnS 薄膜样品的择优取向度。择优取向度分别选(111)与(101)峰的强度比、(111)与(131)峰的强度比^[19]。结果见表 1。由表 1 可见,样品 c 和 d 的择优取向度较高。

呈增长的趋势。样品 c 和 d 的膜厚较大,其衍射峰的半高宽较小,晶粒尺寸较大。当溅射功率增加时,一方面会使溅射气体的电离程度和离子能量提高,相应地溅射产额和靶材溅射速率就会提高,导致薄膜沉积速率增大、薄膜厚度增加,而薄膜厚度的增加有利于改善薄膜的结晶质量^[20];另一方面,也会使沉积粒子的能量提高,从而有利于沉积粒子的表面迁徙和薄膜结晶程度的提高^[21-22]。

表 2 不同溅射功率下制备且经过快速退火的 SnS 薄膜样品的晶粒尺寸

Tab.2 Grain sizes of SnS thin films deposited at various sputtering power together with the rapid annealing

| 样品 | 溅射功率/W | (111)峰半高宽/(°) | (111)晶面布拉格衍射角/(°) | 晶粒尺寸 D/nm |
|----|--------|---------------|-------------------|-----------|
| a | 60 | 0.420 | 31.765 | 19.67 |
| b | 80 | 0.440 | 31.714 | 18.77 |
| c | 100 | 0.362 | 31.715 | 22.81 |
| d | 120 | 0.307 | 31.690 | 26.90 |

根据 SnS 薄膜样品的晶格常数 (a, b, c), 计算各样品的应变, 应变公式为:

$$\varepsilon_a = \frac{a - a_0}{a_0}, \varepsilon_b = \frac{b - b_0}{b_0}, \varepsilon_c = \frac{c - c_0}{c_0}, \quad (5)$$

式中 $\varepsilon_a, \varepsilon_b$ 和 ε_c 分别是薄膜沿 a, b 和 c 轴方向的应变, a_0, b_0 和 c_0 分别是晶格常数的标准值。

图 3 为 SnS 薄膜样品的应变-溅射功率关系图。由图可见, 当溅射功率较小时, 薄膜应变较大; 当溅射功率较大时, 其应变较小; 样品 c 的应变最小 ($\varepsilon_a = -1.62\%$, $\varepsilon_b = 0.63\%$, $\varepsilon_c = 0.25\%$), 说明该样品薄膜应力最小。另一方面, 当样品的厚度较小时, 应变较大; 当样品的厚度较

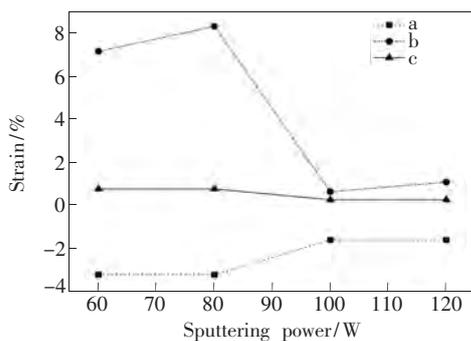


图 3 SnS 薄膜样品的应变-溅射功率关系曲线

Fig. 3 Strain vs. sputtering power of SnS thin films

大时, 应变较小。即薄膜应变随厚度的增加呈减小的趋势。

3.2 SnS 薄膜的拉曼光谱分析

将薄膜样品在常温下进行拉曼光谱测试, 进一步地分析 SnS 薄膜的结构性能。图 4 为 SnS 薄膜的拉曼光谱测试结果。图中薄膜样品出现在 $85, 94, 159, 168, 175, 190, 220, 258 \text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰, 经与文献对照可确认与 SnS 薄膜的拉曼特征峰相符^[23-24]。其中 $91, 190, 220, 258 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰属于 A_g 模, $85, 159 \text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰属于 B_{2g} 模, $168, 175 \text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰来源于 B_{3g} 模。样品 a (溅射功率为 60 W) 出现了位于 $253.5, 314.6 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰, 其分别属于 Sn_2S_3 和 SnS_2 薄膜的拉曼特征峰, 这与样品 a 的 XRD 谱、EDS 谱分析结果相符, 说明该薄膜是 SnS、 SnS_2 和 Sn_2S_3 的混合相, 而其他溅射功率的样品为纯相 SnS 薄膜。由图 4 可知, 样品 b、c、d 的 91 cm^{-1} 拉曼峰尖锐程度和峰强相差不大, 而其在 $159 \sim 190 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼峰强度不高且比较接近, 但它们在 220 cm^{-1} 附近的拉曼峰有一定的区别, 样品 c 的拉曼峰强度最大、尖锐程度最高, 表明该样品的结晶度较高^[25]。

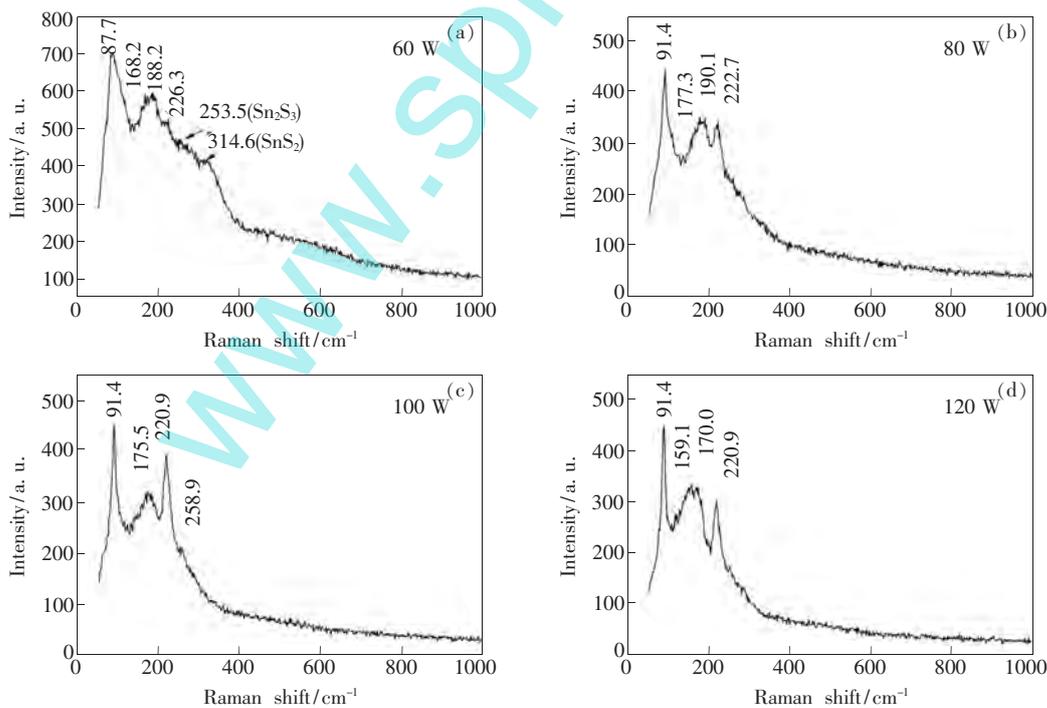


图 4 60 W (a)、80 W (b)、100 W (c) 和 120 W (d) 溅射功率下制备的 SnS 薄膜样品的拉曼谱图。

Fig. 4 Raman patterns of the SnS thin film samples sputtered at 60 W (a), 80 W (b), 100 W (c), and 120 W (d), respectively.

3.3 SnS 薄膜的组分分析

图 5 为溅射功率分别为 60 ,80 ,100 ,120 W 条

件下制备并经快速退火所得的 SnS 薄膜的 EDS 谱图。

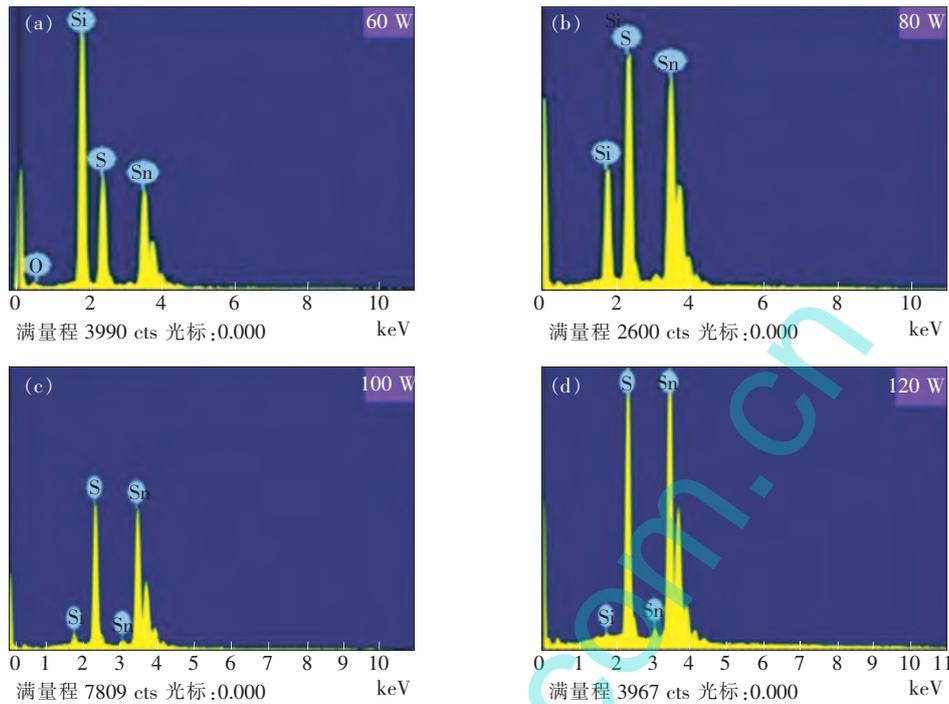


图 5 60 W (a) ,80 W (b) ,100 W (c) 和 120 W (d) 溅射功率下制备的 SnS 薄膜的 EDS 谱图。

Fig. 5 EDS spectra of SnS thin films sputtered at 60 W (a) ,80 W (b) ,100 W (c) , and 120 W (d) , respectively.

表 3 SnS 薄膜样品的化学组成

Tab. 3 Chemical composition of the SnS thin film samples

| 溅射功率 /W | 摩尔分数 /% | | | | Sn: S 的量比 |
|---------|---------|-------|-------|------|-----------|
| | Sn | S | Si | O | |
| 60 | 13.98 | 18.83 | 61.27 | 5.92 | 1: 1.35 |
| 80 | 31.56 | 37.78 | 30.65 | 0 | 1: 1.20 |
| 100 | 44.83 | 48.87 | 6.3 | 0 | 1: 1.09 |
| 120 | 47.37 | 51.22 | 1.41 | 0 | 1: 1.08 |

表 3 给出 SnS 薄膜的化学组分。由表中数据可见,所有样品均为富硫贫锡, S 与 Sn 的量比随溅射功率的增大而减小。当溅射功率为 100 W 时, Sn 与 S 的量比为 1: 1.09, 这与理想配比已比较接近。随着功率从 60 W 增加到 100 W, S 与 Sn 的化学组分比减小的幅度较大; 然而当功率再增加时, 化学组分比减小的幅度很小。这说明随着功率的增加, 硫的比例趋于减小, 原因可能是 S 与 Sn 的其他化合物(比如 Sn₂S₃, SnS₂) 的比例减少。而当功率达到 100 W 以上时, 比例趋于平衡。因此, 从组分比例的角度考虑, 制备 SnS 薄膜的功率选为 100 W 或 100 W 以上为宜。

3.4 SnS 薄膜表面形貌分析

图 6 为不同溅射功率下制备且经快速退火后的 SnS 薄膜样品的 AFM 三维形貌图, 扫描范围为 10 μm × 10 μm。由图可得, 利用射频磁控溅射法制备的 SnS 薄膜表面平整, 颗粒细小且均匀。在低的溅射功率条件下, 薄膜表面较为平整但存在少量的大颗粒; 而当功率增大后, 薄膜表面颗粒大小和分布很均匀, 平均颗粒尺寸增大。

表 4 是根据图 6 的数据处理后的结果。从表中可知, 溅射功率在 60 ~ 80 W 时, 薄膜样品的平均颗粒直径较小; 当功率增加时, 平均颗粒直径增大, 在溅射功率为 120 W 时达到最大。随着溅射

功率的增加,薄膜的平均粗糙度和方均根粗糙度均呈增长的趋势。

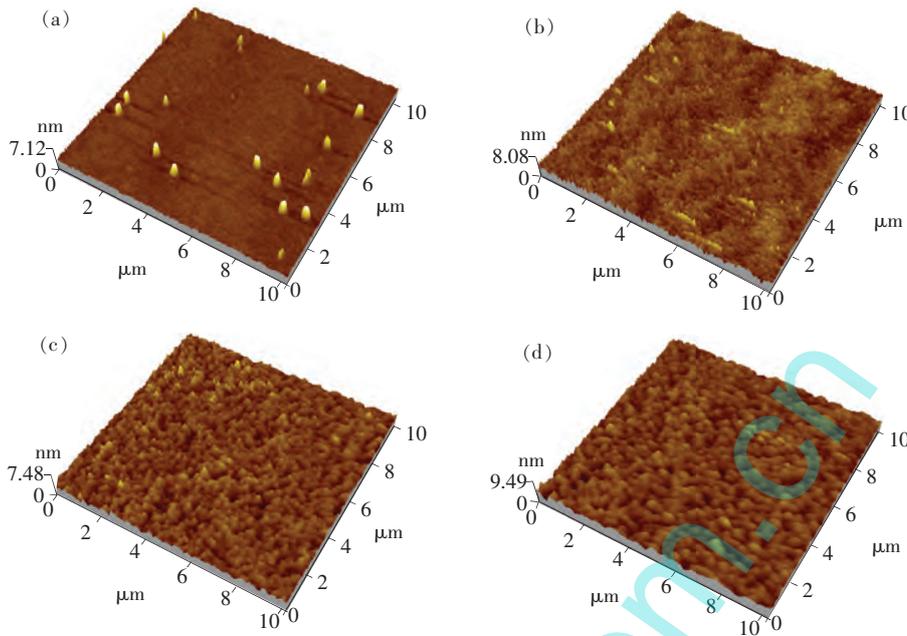


图 6 60 W (a)、80 W (b)、100 W (c) 和 120 W (d) 溅射功率下制备的 SnS 薄膜样品的 AFM 三维形貌图。
Fig. 6 AFM images of SnS thin film samples sputtered at 60 W (a), 80 W (b), 100 W (c), and 120 W (d), respectively.

表 4 SnS 薄膜样品的表面粗糙度及颗粒尺度分析

Tab. 4 Surface roughness and particle size analysis of SnS thin film samples

| 样品 | 溅射功率/W | 平均粗糙度/nm | 方均根粗糙度/nm | 平均颗粒直径/nm |
|----|--------|----------|-----------|-----------|
| a | 60 | 0.74 | 1.26 | 158 |
| b | 80 | 0.98 | 1.25 | 139 |
| c | 100 | 4.55 | 5.79 | 270 |
| d | 120 | 8.58 | 10.9 | 313 |

3.5 SnS 薄膜的光学性质

图 7 为不同溅射功率下制备且经快速退火的 SnS 薄膜的吸收光谱。由图可见,在可见区和紫外区,吸收很强;而在近红外区,吸收较弱。根据公式(6)和(7)计算样品的吸收系数^[26-27],其中忽略薄膜的反射因素:

$$T = 10^{-A}, \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right), \quad (7)$$

式中: A 为吸收度, d 为薄膜厚度, T 为薄膜的透过率。图 8 为各 SnS 薄膜样品的吸收系数曲线,薄

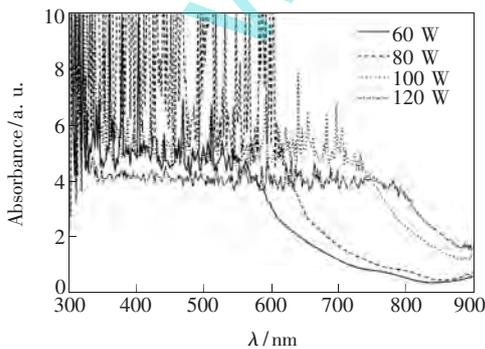


图 7 SnS 薄膜样品的吸收光谱
Fig. 7 Absorption spectra of SnS thin film samples

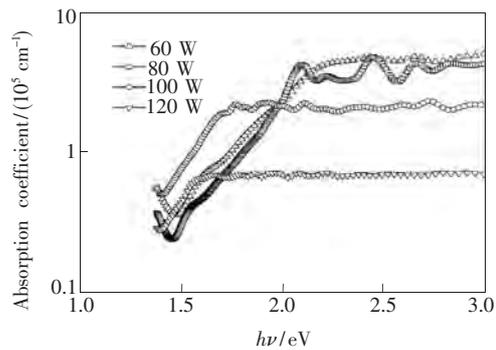


图 8 SnS 薄膜样品的吸收系数
Fig. 8 Absorption coefficient of SnS thin film samples

膜的吸收系数都大于 10^4 cm^{-1} 。当光子能量低于 1.95 eV 时,100 W 功率下制备的样品的吸收系数最大;当光子能量高于 1.95 eV 时,吸收系数随着溅射功率的增大而减小,溅射功率为 60 W 时最大,120 W 时最小。综合考虑近红外和可见光区域的吸收系数,还是溅射功率为 100 W 的薄膜样品光吸收能力最高。

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

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (8)$$

式中: A 为常数;对于直接带隙半导体材料 $n = 1/2$ 。图 9 为作出的 SnS 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线。在各曲线的吸收边附近做切线外推至横轴,可得到薄膜的禁带宽度。溅射功率为 60, 80, 100, 120 W 沉积并进行快速退火的 SnS 薄膜的禁带宽度分别为 1.81, 1.96, 1.54, 1.45 eV。由图可见,当溅射功率小于 100 W 时,禁带宽度都大于 1.5 eV,与 Reddy 等报道的数据相似,这是受 Sn 元素与 S 元素形成的多相所影响, Sn_2S_3 的禁带宽度为 1.9 eV, SnS_2 的禁带宽度为 2.44 eV^[28]。

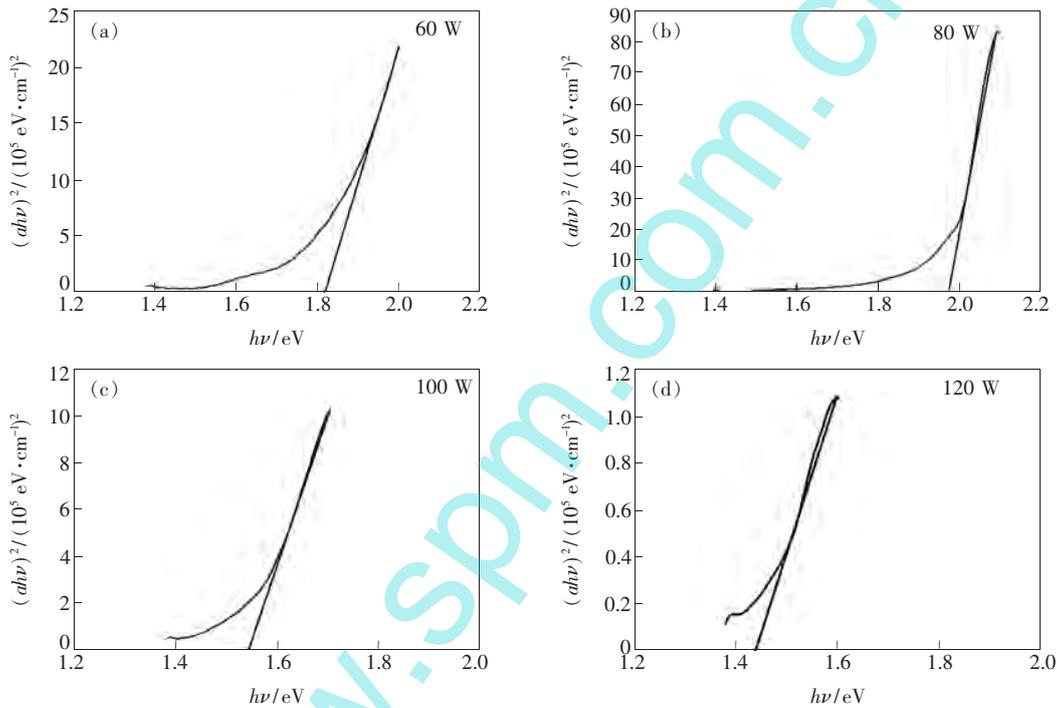


图 9 60 W (a)、80 W (b)、100 W (c) 和 120 W (d) 溅射功率下制备的 SnS 薄膜样品的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 图。

Fig. 9 Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ of SnS thin films sputtered at 60 W (a) , 80 W (b) , 100 W (c) , and 120 W (d) , respectively.

4 结 论

利用射频磁控溅射法沉积(溅射功率分别为 60, 80, 100, 120 W)并经快速退火处理制备 SnS 薄膜。溅射功率为 60 W 所制备的薄膜样品为 SnS、 SnS_2 和 Sn_2S_3 的混合相,其他条件所制备的样品均为斜方晶系 SnS 多晶薄膜,提高溅射功率有利于改善薄膜的结晶质量,其中,溅射功率为 100 W 及以上的样品结晶状况良好且沿 (111) 晶面择优取向。所制备的 SnS 薄膜均为富 S 贫 Sn,

Sn/S 的量比随着功率的增加而增大且逐渐接近理想化学计量比。薄膜表面颗粒生长比较均匀,平均颗粒尺寸随着溅射功率的增加呈增长的趋势。样品在可见光范围内的吸收系数达 10^5 cm^{-1} 数量级。溅射功率为 100 W 的 SnS 薄膜具有较高的结晶质量、较强的择优取向和较理想的化学配比,在近红外和可见光范围内的光吸收能力最强,禁带宽度为 1.54 eV,适合作为太阳能电池或光电器件的光吸收层材料。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] GOU X L , CHEN J , SHEN P W. Synthesis , characterization and application of SnS_x (x = 1 , 2) nanoparticles [J]. *Material. Chem. Phys.* , 2005 , 93(2-3) : 557-566.
- [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] WEI G P , ZHANG Z L , ZHAO W M , *et al.* . Investigation on SnS film by RF sputtering for photovoltaic application [C]. *Proceedings of 1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion , Waikoloa , USA , 1994 , 1 : 365-368.*
- [5] 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.
- [6] DEVIKA M , REDDY N K , PATOLSKY F , *et al.* . Ohmic contacts to SnS films: selection and estimation of thermal stability [J]. *J. Appl. Phys.* , 2008 , 104(12) : 124503-1-6.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] DEVIKA M , REDDY N K , REDDY D S , *et al.* . Optimization of the distance between source and substrate for device-grade SnS films grown by the thermal evaporation technique [J]. *J. Phys.: Condens. Matter* , 2007 , 19(30) : 306003-1-12.
- [10] REDDY K T R , REDDY P P , MILES R W , *et al.* . Investigations on SnS films deposited by spray pyrolysis [J]. *Opt. Mater.* , 2001 , 17(1-2) : 295-298.
- [11] 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.
- [12] CRUZ M , MORALES J , ESPINOS J P , *et al.* . XRD , XPS and ¹¹⁹Sn NMR study of tin sulfides obtained by using chemical vapor transport methods [J]. *J. Solid State Chem.* , 2003 , 175(2) : 359-365.
- [13] RAN F Y , XIAO Z W , HIRAMATSU H , *et al.* . Growth of high-quality SnS epitaxial films by H₂S flow pulsed laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2014 , 104(7) : 072106-1-4.
- [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] SOUSA M G , CUNHA A F D , FERNANDES P A. Annealing of RF-magnetron sputtered SnS₂ precursors as a new route for single phase SnS thin films [J]. *J. Alloys Compd.* , 2014 , 592 : 80-85.
- [16] PATEL M , MUKHOPADHYAY I , RAY A. Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films [J]. *Opt. Mater.* , 2013 , 35(9) : 1693-1699.
- [17] KUL M. Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications [J]. *Vacuum* , 2014 , 107 : 213-218.
- [18] REDDY N K , DEVIKA M , HAHN Y B , *et al.* . Impact of chemical treatment on the surface , structure , optical and electrical properties of SnS thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.* , 2013 , 268 : 317-322.
- [19] SINSERMSUKSAKUL P , HEO J , NOH W , *et al.* . Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films [J]. *Adv. Energy Mater.* , 2011 , 1(6) : 1116-1125.
- [20] RAHMANE S , AIDA M S , DJOUADI M A , *et al.* . Effects of thickness variation on properties of ZnO: Al thin films grown by RF magnetron sputtering deposition [J]. *Superlatt. Microstruct.* , 2015 , 79 : 148-155.
- [21] CHOWDHURY S , LAUGIER M T , RAHMAN I Z. Effect of target self-bias voltage on the mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films* , 2004 , 468(1-2) : 149-154.
- [22] DAI H Y , ZHAN C , DU J. Studies on the influence of sputtering power on amorphous carbon films deposited by pulsed unbalanced magnetron sputtering [J]. *Optik* , 2016 , 127(5) : 2512-2515.
- [23] SOHILA S , RAJALAKSHMI M , GHOSH C , *et al.* . Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles [J]. *J. Alloys Compd.* , 2011 , 509(19) : 5843-5847.

- [24] CHAKI S H , CHAUDHARY M D , DESHPANDE M P. Effect of indium and antimony doping in SnS single crystals [J]. *Mater. Res. Bull.* , 2015 , 63: 173-180.
- [25] 杨序纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
YANG X G , WU Q L. *Raman Spectroscopy Analysis and Application* [M]. Beijing: National Defense Industry Press , 2008. (in Chinese)
- [26] BASHKIROV S A , GREMENOK V F , IVANOV V A , *et al.* . Influence of substrate material on the microstructure and optical properties of hot wall deposited SnS thin films [J]. *Thin Solid Films* , 2015 , 585: 40-44.
- [27] 刘磊, 余亮, 李学留, 等. PLD 制备的 Cu 掺杂 SnS 薄膜的结构和光学特性 [J]. *发光学报* , 2015 , 36 (11) : 1311-1319.
LIU L , YU L , LI X L , *et al.* . Structure and optical properties of Cu-doped SnS thin films prepared by PLD [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2015 , 36(11) : 1311-1319. (in Chinese)
- [28] REDDY N K , REDDY K T R. Optical behaviour of sprayed tin sulphide thin films [J]. *Mater. Res. Bull.* , 2006 , 41 (2) : 414-422.



刘丹丹(1990-) ,女,安徽宿州人, 硕士研究生,2012年于淮北师范大学获得学士学位,主要从事半导体薄膜材料与器件的研究。
Email: 852356298@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。
Email: liangqi@126.com

www.spm.cn