

# 光电薄膜 SnS 的制备及其性能\*

程树英<sup>1,2</sup> 黄赐昌<sup>2</sup> 陈岩清<sup>2</sup> 陈国南<sup>1</sup>

(1 福州大学化学系, 福州 350002)

(2 福州大学电子科学与应用物理系, 福州 350002)

**摘要:** 在溶液的 pH = 2.7, 离子浓度比  $\text{Sn}^{2+} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1/5$  和电流密度  $J = 3.0 \text{ mA/cm}^2$  的条件下, 用阴极恒电流沉积法在 ITO 导电玻璃基片上制备出了  $\text{Sn}_{0.995}\text{S}_{1.005}$  膜层, 并用扫描电镜观察了该薄膜的表面形貌, 发现其颗粒较均匀, 粒径大小在 200 ~ 800nm 之间. 用 X 射线衍射分析了其物相结构, 表明它是具有正交结构的 SnS 多晶薄膜. 通过测量薄膜样品的透射光谱和反射光谱, 计算得到其直接禁带宽度  $E_g = 1.23 \text{ eV}$ . 用四探针法测得其导电类型为 p 型, 电阻率为  $7.5 \cdot \text{cm}$ .

**关键词:** 电沉积; SnS 薄膜; 光电性能

**PACC:** 7360F; 7360P; 7865

**中图分类号:** TN304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)06-1173-05

## 1 引言

近些年来, 正交晶系的 - 族半导体化合物——硫化亚锡 (SnS), 因其在光伏器件方面有潜在的应用前景而引起材料科学界的广泛注意. SnS 的直接禁带宽度  $E_g = 1.3 \text{ eV}$ , 接近太阳能电池的最佳禁带宽度  $1.5 \text{ eV}$ ; 在理论上其能量转换效率达到 25%; 吸收系数  $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 用于做太阳能电池材料消耗少, 还可固体化、薄膜化; 其组成元素 S 和 Sn 在地球上储量丰富、廉价、无毒, 有很好的环境相容性. 因此, 它非常适合于做太阳能电池的吸收层材料<sup>[1]</sup>.

目前制备 SnS 薄膜的方法有热蒸发法<sup>[2]</sup>、喷雾热解法<sup>[3]</sup>、化学沉积法<sup>[4]</sup>、电化学沉积法<sup>[5]</sup>等. 由于电化学沉积法具有如下优点: 不需要很纯的原料, 设备方法简单、成本低, 并能严格控制沉积条件, 沉积过程容易监测, 组分利用率高, 易于加工大面积的元件, 基材的尺寸不受限制等, 所以, 文献报道的较多<sup>[1,5,6]</sup>. 作者用阴极恒电流法制备 SnS 薄膜, 研究溶液的 pH 值、离子浓度比和电流密度等工艺参数对薄膜组分的影响, 并探索出制备该薄膜比较理想

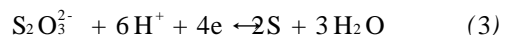
的工艺参数为<sup>[7]</sup>: 溶液的 pH = 2.7, 离子浓度比  $\text{Sn}^{2+} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1/5$  和电流密度  $J = 3.0 \text{ mA/cm}^2$ . 本文进一步用上述工艺参数制备 SnS 薄膜, 对制备出的几个薄膜样品进行结构及表面形貌的分析, 并测量了样品的光电性质.

## 2 电沉积 SnS 薄膜的机理

根据电化学原理, 两种元素电沉积共沉积的基本条件是它们的沉积电位相等, 因而 Sn 和 S 要在阴极以 1 : 1 共沉积必须满足:

$$E_{\text{Sn}} = E_{\text{S}} \quad (1)$$

在电沉积 SnS 薄膜的过程中, 在阴极上发生的两个反应为:



根据能斯特方程, 以上反应的平衡电位可分别表示为:

$$\begin{aligned} E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) &= E^0(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) + \frac{RT}{2F} \lg(a_{\text{Sn}^{2+}}) \\ &= -0.316 + 0.02951 \lg(a_{\text{Sn}^{2+}}) \quad (4) \end{aligned}$$

\*福建省教育厅基金资助项目(批准号:JA03009)

程树英 女, 1966 年出生, 博士, 副教授, 目前主要从事光电薄膜和器件研究. Email: sycheng@pub3.fz.fj.cn

2004-07-28 收到, 2004-12-21 定稿

$$E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}) = E^0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}) + \frac{RT}{4F} \lg[(a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})(a_{\text{H}^+})^6] = 0.502 + 0.01481 \lg(a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) - 0.0885 \text{pH} \quad (5)$$

式中  $E^0$  为标准电极电位/V;  $a$  为离子的活度(在离子浓度较小的情况下,近似等于离子的浓度  $c$  (mol/L))。

由于极化作用的影响,Sn 和 S 的沉积电位应等于它们各自的平衡电位加上超电位,将(4)和(5)两式代入(1)式,可得

$$-0.136 + 0.02951 \lg(a_{\text{Sn}^{2+}}) + \eta_{\text{Sn}} = 0.502 + 0.01481 \lg(a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) - 0.0885 \text{pH} + \eta_{\text{S}} \quad (6)$$

式中  $\eta_{\text{Sn}}$  是 Sn 的超电位;  $\eta_{\text{S}}$  是 S 的超电位. 超电位是由 Tafel 公式来确定,即

$$\eta = a + b \lg J \quad (7)$$

式中  $J$  为电流密度;  $a, b$  为常数,与电极材料和电解液组成有关。

由(6)和(7)两式可知,影响电沉积 SnS 薄膜的工艺参数有很多,如溶液的 pH 值、离子浓度比、电流密度等. 因此,要使 Sn 和 S 在阴极上以 1:1 共沉积,必须调节(6)式中的各个参数,使等式成立. 但是,由于超电位受到工作电极、电解液和电流密度等许多因数的影响,很难定量. 所以,在实际的电沉积过程中,(6)式只能作为理论指导,不能用来确定具体的工艺参数. 好的工艺参数还得通过反复实验和摸索才能获得,这也是电沉积的难点。

### 3 实验

以我们自己设计的恒电流源(0~10mA)为电源,以方块电阻为 100~150  $\Omega$  的 ITO 导电玻璃基片为工作基片(阴极),以 Pt 片为阳极. 沉积溶液为  $\text{SnSO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnSO}_4$  的浓度为 2~20mM,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的浓度为 10~100mM,溶液的 pH 值通过添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节在 1.5~4.0 之间. 所有的化学试剂均为分析纯试剂,水为二次蒸馏水,在用于配制溶液之前,通入氮气 5min,以除掉水中的氧气. 所有电极在工作之前,分别用无水乙醇、丙酮超声清洗,然后用蒸馏水冲洗干净. 实验在室温、无搅拌的条件下进行. 经大量反复实验,并对薄膜样品分析和测试,总结出比较理想的工艺参数为:溶液的 pH = 2.7,离子浓度比  $\text{Sn}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1/5$  和电流密度  $J = 3.0 \text{mA}/\text{cm}^2$ ,时间 1.5h. 用上述工艺参数制备出了化学配比成分为  $\text{Sn}_{0.995}\text{S}_{1.005}$

的比较理想的薄膜。

利用型号为 X'Pert-MPD XRD 的 X 射线衍射仪对薄膜进行物相和结构分析,利用型号为 Philips XL30ESEM 的扫描电镜观察薄膜的表面形貌. 利用型号为 CARY 500 Scan UV-VIS-NIR 的分光光度计测量薄膜的透射光谱和反射光谱. 利用 SZ85 型数字式四探针测试仪测量薄膜的导电类型和电阻率。

## 4 结果与分析

### 4.1 SnS 薄膜的物相结构

用上面总结出的工艺参数制备出了许多样品,对它们进行成分分析,发现薄膜中 Sn 和 S 的摩尔比达到 0.99:1.01 以上. 其 XRD 的主要衍射峰与正交晶系的 SnS 标准样品的相应峰一致. 图 1 为该薄膜其中一个样品的 X 射线衍射谱(Cu 靶, K 辐射),表 1 为晶格常数  $a = 0.43291 \text{nm}$ ,  $b = 1.11923 \text{nm}$ ,  $c = 0.39838 \text{nm}$  的正交晶系的 SnS 标准样品的几个主要衍射峰. 可以看出该样品的衍射峰与 SnS 的标准样品衍射谱上的相应峰重合,该膜层为化合态的 SnS,属多晶结构。

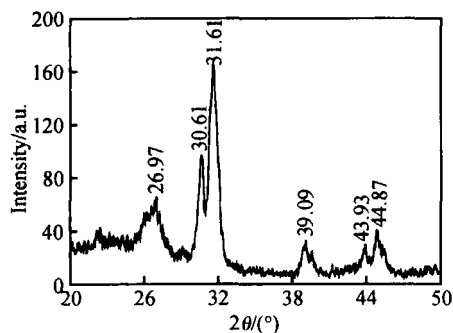


图 1  $\text{Sn}_{0.995}\text{S}_{1.005}$  薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of the deposited  $\text{Sn}_{0.995}\text{S}_{1.005}$  film

表 1 标准样品几个主要衍射峰的参数 ( $a = 0.43291 \text{nm}$ ,  $b = 1.11923 \text{nm}$ ,  $c = 0.39838 \text{nm}$  的正交晶系的 SnS)

Table 1 Parameters of main diffraction peaks of the standard samples (orthorhombic SnS with  $a = 0.43291 \text{nm}$ ,  $b = 1.11923 \text{nm}$ ,  $c = 0.39838 \text{nm}$ )

$d/\text{nm}$	Int	$hkl$	$2/\theta$
0.3244	65	021	27.47
0.2931	70	101	30.47
0.2835	100	111	31.53
0.2305	50	131	39.04
0.2024	35	141	44.74

### 4.2 SnS 薄膜的表面形貌

图 2 为该薄膜的扫描电镜形貌,从图中可看出薄膜的一些微观结构.该薄膜是由一个个条状的微晶颗粒组成的,晶粒大小不一,小的颗粒粒径尺寸约为 200nm,大的将近 800nm.薄膜的颗粒分布总体上比较均匀,但有的区域是由许多小晶粒聚集而成,显得颗粒较大.因而薄膜的厚度也有些不太均匀,这可能与电沉积时电场分布有关.

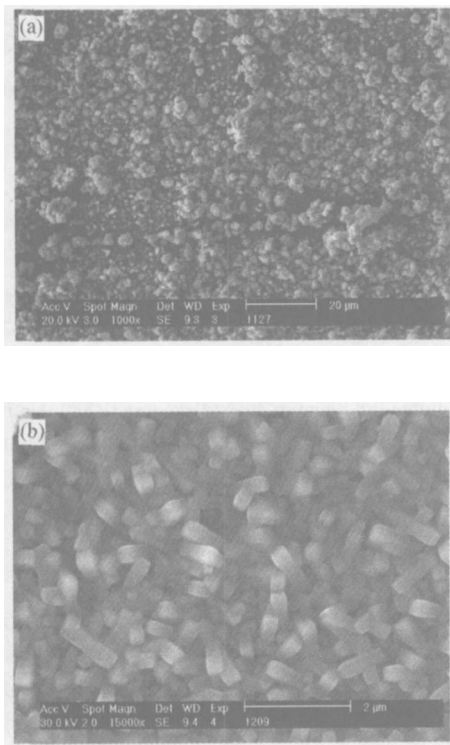


图 2 Sn<sub>0.995</sub>S<sub>1.005</sub>薄膜的 SEM 形貌 (a) 1000 ×; (b) 15000 ×  
Fig.2 A scanning electron micrograph of the deposited Sn<sub>0.995</sub>S<sub>1.005</sub> film

### 4.3 SnS 薄膜的光电性质

图 3 和图 4 分别为 SnS 薄膜在 400 ~ 1800nm 波段的总反射光谱和透射光谱.从图 3 可见,总反射率随波长的增大有起伏变化,在波长 1000nm 和 1400nm 附近有两个峰值,从整体上看,当波段在 400 到 900nm 时,总反射率较低,低于 20%.从图 4 可看出,当波段在 400 到 900nm 时,透过率很低;波长大于 900nm 以后,透过率迅速增大,到波长为 1800nm 时,透过率高达 50%左右.

由于薄膜的透过率  $T$ ,总反射率  $R$  和吸收系数之间有如下关系式:

$$T = (1 - R)e^{-d} \tag{8}$$

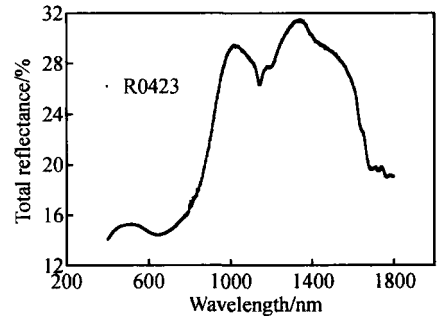


图 3 SnS 薄膜的总反射光谱

Fig.3 Total reflectance spectrum of the SnS film

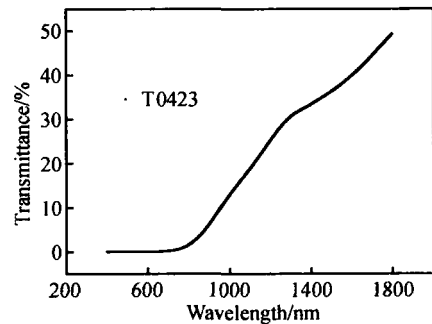


图 4 SnS 薄膜的透射光谱

Fig.4 Transmittance spectrum of the SnS film

所以,在薄膜厚度  $d$  已测定为大约 500nm 的情况下,根据所测定的透射光谱和反射光谱的数据,可计算出在不同波长或频率处该薄膜的吸收系数  $\alpha$  或  $\alpha(\nu)$ .图 5 为该薄膜的  $\alpha-h$  曲线.

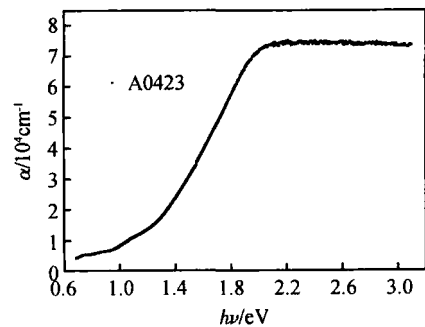


图 5 SnS 薄膜的  $\alpha-h$  曲线

Fig.5 versus  $h$  dependence of the SnS film

由于吸收系数  $\alpha$  与光子能量  $h$  和能带间隙  $E_g$  之间的关系如下<sup>[8,9]</sup>:

$$(\alpha h)^n = A(h - E_g)$$

这里  $A$  为常数. 系数  $n$  取决于电子跃迁的类型. 在直接允许和禁止跃迁的情况下,  $n$  分别为 2 和  $2/3$ ; 而对于间接允许和禁止跃迁的情况,  $n$  分别为  $1/2$  和  $1/3$ <sup>[8]</sup>.

根据前面计算出的  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线, 可进一步计算出 SnS 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线, 如图 6 所示. 由图可知, SnS 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  呈线性关系, 说明 SnS 薄膜是直接型的半导体材料, 其电子跃迁是直接允许的, 不包含声子过程<sup>[8]</sup>. 通过对  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线进行线性拟合, 获得线性很好的直线, 并计算出其直接能带间隙  $E_g = 1.23\text{eV}$ .

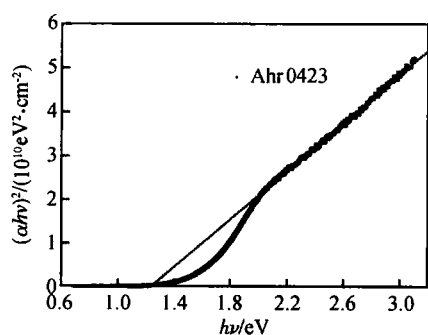


图 6 SnS 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  曲线

Fig. 6  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  dependence of the SnS film

用四探针法测量 SnS 薄膜的电学性质, 测得 SnS 薄膜的导电类型为 p 型, 电阻率为  $7.5 \Omega \cdot \text{cm}$ .

## 5 结论

用阴极恒电流沉积法在工艺参数为溶液的 pH = 2.7, 离子浓度比  $\text{Sn}^{2+} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1/5$  和电流密度  $J = 3.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的条件下, 在 ITO 导电玻璃基片上制备出了成分为  $\text{Sn}_{0.995}\text{S}_{1.005}$  的比较理想的膜层. 通过对该薄膜进行表面形貌和结构分析, 发现其颗粒较均匀, 粒径大小在 200 ~ 800nm 之间, 所有衍射峰都与正交晶系的 SnS 的标准衍射谱上的相应峰完

全重合, 表明它是具有正交结构的 SnS 多晶薄膜. 通过测量薄膜样品的光电性质, 得到其直接禁带宽度  $E_g = 1.23\text{eV}$ , 导电类型为 p 型, 电阻率为  $7.5 \Omega \cdot \text{cm}$ .

## 参考文献

- [ 1 ] Ichimura M, Takeuchi K, Ono Y, et al. Electrochemical deposition of SnS thin films. *Thin Solid Films*, 2000, 361/362:98
- [ 2 ] El-Nahass M M, Zeyada H M, Aziz M S, et al. Optical properties of thermally evaporated SnS thin films. *Optical Materials*, 2002, 20:159
- [ 3 ] Reddy N K, Reddy K T R, Fisher G, et al. The structural behaviour of layers of SnS grown by spray pyrolysis. *J Phys D: Appl Phys*, 1999, 32:988
- [ 4 ] Nair M T S, Nair P K. Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films. *Semicond Sci Technol*, 1991, 6:132
- [ 5 ] Ghazali A, Zainal Z, Hussein M Z, et al. Cathodic electrodeposition of SnS in the presence of EDTA in aqueous media. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 55:237
- [ 6 ] Du Jinhui, Yu Zhenrui, Zhang Jiayou, et al. SnS thin films prepared by electrodeposition. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2002, 13(9):889 (in Chinese) [杜金会, 于振瑞, 张加友, 等. 电沉积法制备 SnS 薄膜. *光电子 · 激光*, 2002, 13(9):889]
- [ 7 ] Cheng Shuying, Chen Yanqing, Zhong Nanbao, et al. Preparation of SnS film by constant current cathodic electrodeposition. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2004, 10(4):441 (in Chinese) [程树英, 陈岩清, 钟南保, 等. 阴极恒电流法电沉积 SnS 薄膜. *功能材料与器件学报*, 2004, 10(4):441]
- [ 8 ] Pejova B, Grozdanov I, Tanusevski A. Optical and thermal band gap energy of chemically deposited bismuth ( ) selenide thin films. *Mater Chem Phys*, 2004, 83:245
- [ 9 ] Shao Ye, Zheng Jiagui, Cai Daolin, et al. Preparation, properties and photovoltaic application of polycrystalline  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(2):183 (in Chinese) [邵焯, 郑家贵, 蔡道林, 等.  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  多晶薄膜的制备、性能与光伏应用. *半导体学报*, 2003, 24(2):183]

## Investigation on Preparation of SnS Film and Its Properties \*

Cheng Shuying<sup>1,2</sup>, Huang Cichang<sup>2</sup>, Chen Yanqing<sup>2</sup>, and Chen Guonan<sup>1</sup>

(1 Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

(2 Department of Electronic Science and Applied Physics, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract :** Sn<sub>0.995</sub>S<sub>1.005</sub> film is prepared by constant current cathodic electro-deposition under the conditions of pH = 2.7, Sn<sup>2+</sup> / S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 1/5, J = 3.0 mA/cm<sup>2</sup>, t = 1.5 h. The film is characterized with XRD and SEM analysis, and is of polycrystalline with orthorhombic structure with grain size of 200 ~ 800 nm. Its direct band gap is estimated to be 1.23 eV from the optical measurement. The film is p-type conductivity with an electrical resistivity of 7.5 Ω·cm measured by the four-probe method.

**Key words :** electro-deposition; SnS film; electrical and optical properties

**PACC :** 7360F; 7360P; 7865

**Article ID :** 0253-4177(2005)06-1173-05

---

\* Project supported by the Education Office Foundation of Fujian province (No. JA03009)

Cheng Shuying female, was born in 1966, PhD, associate professor. Her research interest focuses on optoelectronic films and devices. Email: sycheng@pub3.fz.fj.cn

Received 28 July 2004, revised manuscript received 21 December 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics