

文章编号:1674-2869(2015)12-0049-04

溶胶-凝胶法制备硫化亚锡薄膜及其光电性能

吴艳光¹,汪 洋¹,唐 丰¹,孙 剑²

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 中国地质大学材料与化学学院,湖北 武汉 430074

摘 要:以二水合氯化亚锡和硫脲为反应物,2-甲氧基乙醇为溶剂,单乙醇胺为稳定剂,采取溶胶-凝胶法,以玻璃片为基片制备了硫化亚锡薄膜.采用 X 射线衍射、霍尔效应测试、紫外光透过测试等技术表征了硫化亚锡薄膜的性质.结果表明:最后的退火温度对薄膜中硫化亚锡的含量和电子迁移率有较大的影响,退火温度越高,硫化亚锡的含量也就越多,薄膜中电子迁移率也升高;硫化锡对紫外光有很好的透过率,但随着硫化亚锡含量的增加,薄膜对紫外光的透过率逐渐降低.此外,在硫与锡的物质量之比为 1.25 时,硫化亚锡半导体的类型均为 n 型;硫化锡的导电性能差,而硫化亚锡有很好的半导体性能.

关键词:溶胶-凝胶法;硫化亚锡;退火温度;X 射线衍射;半导体

中图分类号:O484.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.12.011

0 引 言

随着资源短缺和环境污染问题的日益严重,寻找和开发新能源是每一位相关科研工作者追求的目标.太阳能符合无污染、可持续发展的要求而成为了具备超大规模开发潜力的新能源.将太阳能转换成电能是其发展的一个重要方向,因此,寻找和研发出性能好的太阳能电池材料是充分利用太阳能的关键所在.硫化亚锡(SnS)是地球上含量十分丰富的潜在光伏材料,特别是硫和锡这两种原料的无毒性和十分引人关注^[1].SnS 由于其特定的晶体结构,具有高的化学稳定性,并且可制成失配固态结和薄膜状等形态.此外,SnS 晶体的光学直接能带隙为 1.08~1.40 eV,比较靠近太阳能电池的理论最佳禁带宽度 1.50 eV,吸收系数大于 104 cm^{-1} ,因此,SnS 非常适合用于制备太阳能电池材料^[2].

SnS 可以采用多种方法制备,例如:溶胶-凝胶法^[3]、真空蒸发法^[4]、电沉积法^[5]和两步法等.溶胶-凝胶法可使无机材料具备光、电等特殊功能,且制备的产品有较好的均匀性和高的纯度,工艺温度较低^[6-7].基于溶胶-凝胶法的优点,本研究采用该方法制得 SnS 薄膜材料,并对其性能进行相关的测试与表征,得出一些相应的研究结论.

1 实验部分

1.1 实验材料

二水合氯化亚锡,分析纯;硫脲,分析纯;单乙醇胺,分析纯;无水乙醇,分析纯;丙酮,分析纯;重铬酸钾,分析纯;2-甲氧基乙醇,分析纯.

1.2 实验仪器

超声波清洗器(KQ3200E),台式匀胶机(KW-4A 型),真空电磁炉(OTF-1200X),电热鼓风干燥箱(101 型),微量注射器,电子天平.

1.3 SnS 薄膜材料制备过程

将硫脲与二水合氯化亚锡以摩尔比为 1.25 的比例加入单口烧瓶中,并加入微量的 2-甲氧基乙醇和单乙醇胺,充满氩气,置于 80℃水浴锅中进行磁力搅拌 2 h.之后,将所得胶体产品放在 60℃恒温烘箱中 12 h,待用.

实验先制备 5 个相同,均镀有 4 层膜的样品.其每层镀膜过程为,将洗净干燥好的玻璃基片装于匀胶机上,用胶头滴管将上述烘好的胶体均匀地滴在玻璃基片上进行镀膜.待薄膜生成后,立即将玻璃基片放入在被氩气充满的电磁炉中,并加热至 200℃保温 0.5 h,除去有机物.之后依次按照同样的方法进行后续膜层的镀制过程.当在镀有 4 层膜的样品基础上镀完第 5 层膜后,将制得的 5

收稿日期:2015-10-28

作者简介:吴艳光(1983-),男,湖北咸宁人,讲师,博士.研究方向:功能材料.

个样品置于氩气环境下,分别加热至 300、350、400、450 和 500 ℃,均保温 0.5 h 后退火得到 5 种目标样品,编上编号待测。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

对由溶胶-凝胶法制得的 SnS 薄膜进行了 XRD 表征,得出在不同退火温度条件下所制备样品的 XRD 图,如图 1 所示。

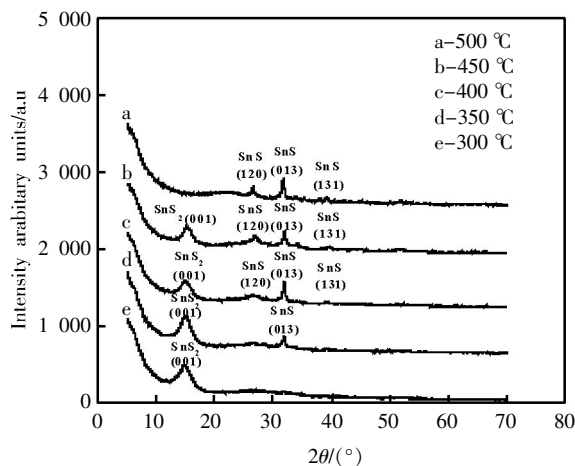


图 1 不同退火温度条件下样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of samples prepared at different annealing temperatures

从图 1 中可以看出,在温度为 300 ℃时,薄膜只在 2θ 为 15°附近出现硫化锡的特征衍射峰;在温度为 350 ℃时,薄膜开始在 2θ 为 32°附近出现一个比较明显的硫化亚锡特征峰;在温度为 400 ℃和 450 ℃时,薄膜除在 2θ 为 32°附近出现一个比较明显的硫化亚锡特征峰外,在 2θ 为 27°附近出现了第二个较明显的硫化亚锡(120)晶面特征衍射峰。最后,在温度为 500 ℃时,薄膜中已经检测不到硫化锡的特征峰了,此时硫化亚锡的特征峰非常尖锐明显。

由上可得,随温度的升高,薄膜的厚度逐渐升高,SnS 的含量亦逐渐升高,其原因是 SnS 沿(120)晶面择优生长,晶粒在退火过程中逐渐增大;此外,随温度的升高,硫化亚锡的特征峰变得越来越尖锐明显。

2.2 霍尔效应表征

为了研究 SnS 薄膜的各种电学性质,对其进行了霍尔效应测试表征,其结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,在不同温度条件下退火得到的样品类型均为 n 型半导体。

将电子迁移率随退火温度的变化情况作成曲线,如图 2 所示。从图 2 可以看出,退火温度对电

子迁移率具有较大的影响,其影响总趋势是薄膜中电子的迁移率随着退火温度的升高而升高。经分析,其主要原因是 SnS 晶体颗粒几何尺寸和结晶度受退火温度的影响,随着退火温度的升高,制得的 SnS 晶体颗粒几何尺寸越大,且结晶度也相应有所增加,从而使得晶界缺陷密度降低,散射减少,最终结果导致电子迁移率增加。

表 1 样品的霍尔效应测试结果

Table 1 Results of Hall effect test of samples

温度/℃	300	350	400	450	500
迁移率/(cm ² /vs)	0.241 5	0.943 0	1.086 2	2.157 2	2.095 9
半导体类型/(p/n)	n	n	n	n	n
面电阻/(Ω/sq)	23 840.3	17 130.7	263 083	24456.7	51 398.2
体电阻率/(Ω·m)	0.476 8	5.139 2	7.892 5	0.733 7	1.541 9
体电导率/(S·m)	2.097 2	0.194 5	0.126 9	1.363 2	0.648 5

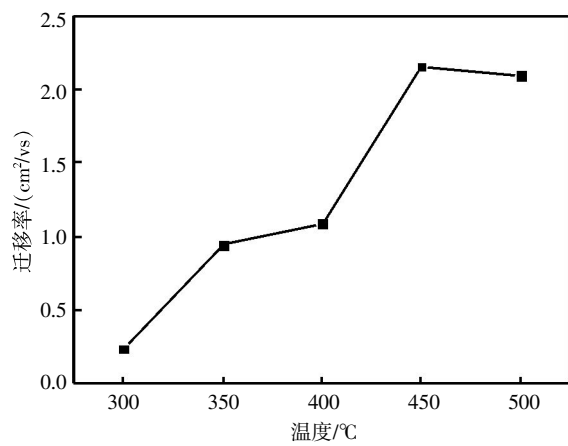


图 2 薄膜的电子迁移率随退火温度的变化曲线
Fig.2 Changing curves of electron mobility of films at different annealing temperatures

图 3 为薄膜的面电阻随退火温度的变化曲线。从图 3 可以看出,退火温度对面电阻也有较大的影响。面电阻在 300 ℃和 350 ℃两个温度条件下退火时,薄膜的面电阻没有太大的变化,而在 400 ℃条件下退火时,面电阻达到了最大值,随后在 450 ℃退火时,单位面积电阻率又发生了较大的下降,之后在 500 ℃退火时,其面电阻变化不大。

图 4 为薄膜的体电阻率随退火温度的变化曲线。由图 4 可知,薄膜体电阻率开始随着退火温度的升高而不断上升,至温度为 400 ℃时达到最大值 7.892 5 Ω·m,当退火温度进一步升至 450 ℃时,体电阻又降至 0.733 7 Ω·m,之后变化不大。

图 5 为薄膜的体电导率随退火温度的变化曲线。从图 5 中可知,退火温度从 300 ℃到 400 ℃时,体电导率不断的降低。这是由于随着退火温度的上升,SnS 小晶粒不断发生团聚,晶体结构遭到破

坏,缺陷密度和晶界散射大幅增加,阻碍载流子的定向迁移,载流子浓度大大降低,从而降低了电导率.当退火温度在 400 ℃到 450 ℃时,SnS 薄膜晶体结晶性更好,晶粒尺寸增大,所以电导率随着退火温度的升高而增大.而当退火温度高于 450 ℃时,薄膜的择优取向性随温度的升高反而变差,导致了体电导率升高速度变慢,甚至有缓慢降低.

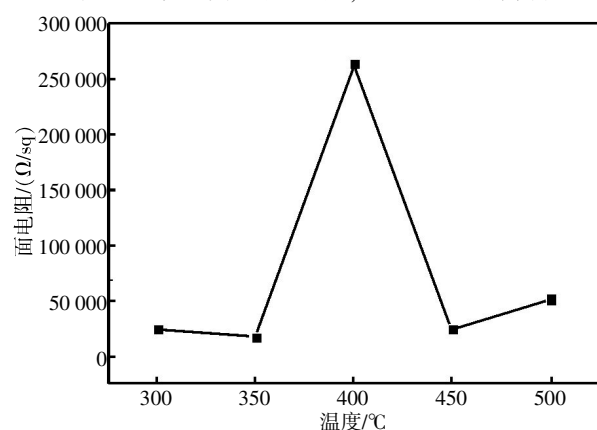


图 3 薄膜的面电阻随退火温度的变化曲线

Fig.3 Changing curves of area resistance of films at different annealing temperatures

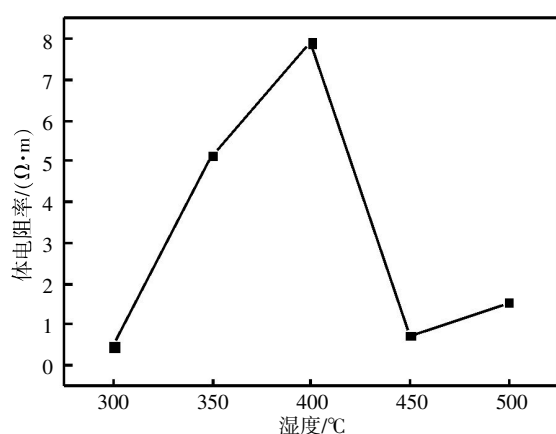


图 4 薄膜的体电阻率随退火温度的变化曲线

Fig.4 Changing curves of bulk resistivity of films at different annealing temperatures

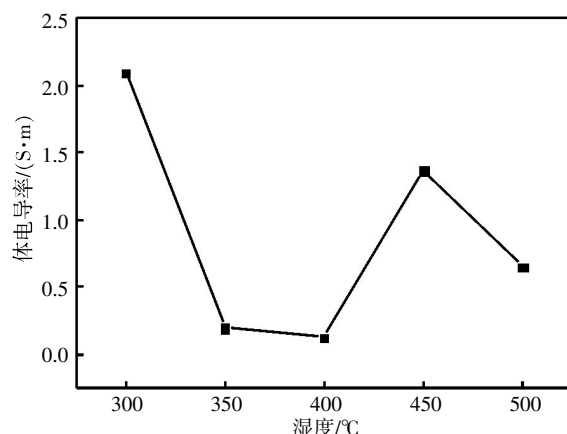


图 5 薄膜的体电导率随退火温度的变化曲线

Fig.5 Changing curves of bulk conductivity of films at different annealing temperatures

2.2 紫外可见光谱表征

为了研究试样的紫外光透过率,将由溶胶-凝胶法合成的薄膜做紫外光透过率检测,结果如图 6 所示.

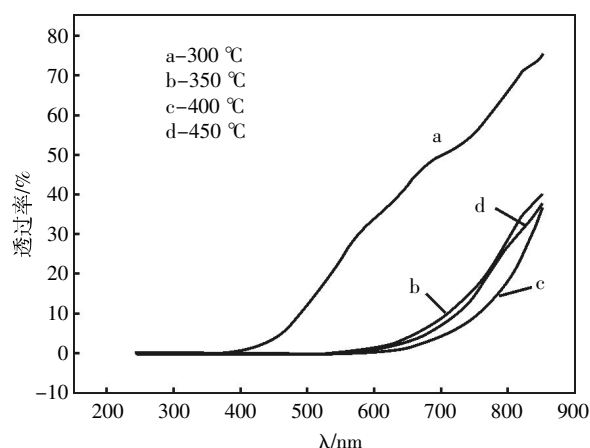


图 6 试样的紫外光透过率

Fig.6 UV transmittance curves of samples

从图 6 可以观察到,在 200~400 nm 范围内,薄膜紫外光的透过率都很低,当超过 400 nm 时,退火温度为 300 ℃时的薄膜,其紫外光的透过率随波长的增加而迅速增加,并且其增加速度是最快的;在退火温度为 350、400 和 450 ℃时得到的 SnS 薄膜,其紫外光透过率在波长超过 600 nm 时,紫外光透过率开始随波长的增加而逐渐增加,且增加速度大致相同,最后退火温度为 350 ℃时的薄膜透过率稍高,400 ℃时的透过率最低,450 ℃时的透过率居中.因此结合图 1 分析可得,硫化锡对紫外光有较好的透过率,而硫化亚锡的紫外光的透过率很差.

3 结 语

1) 镀第五层膜后的退火温度对最后薄膜的组成有较大的影响,最后的退火温度越高,硫化亚锡的含量也就越高;

2) 在硫与锡的物质的量之比为 1.25:1 时,薄膜几乎都是 n 型半导体;

3) 硫化锡的导电性能很差,而硫化亚锡有很好的半导体性能;

4) 硫化锡对紫外光有很好的透过率,随着硫化亚锡含量的增加,对紫外光的透过率逐渐降低.

参考文献:

- [1] HUANG C C, LIN Y J, CHUANG C Y, et al. Conduction-type control of SnS_x films prepared by the sol-gel method for different sulfur contents[J]. Journal of Alloys

- and Compounds, 2013, 553(10):208-211.
- [2] 高玉翠. 制备及退火工艺对 SnS 薄膜性能的影响[D]. 西安:西安理工大学, 2006.
- GAO Yu-cui. Effect of anneal and microstructure on characteristic of SnS film[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006.(in Chinese)
- [3] 徐建梅, 张德. 溶胶-凝胶法的技术进展与应用现状[J]. 地质科技情报, 1999, 18(14):1-5.
- XU Jian-mei, ZHANG De. Technique advance and current application situation of sol-gel [J]. Geological Science and Technology Information, 1999, 18 (14): 1-5.(in Chinese)
- [4] 邱永华, 史伟民, 魏光普, 等. 真空蒸发法制备 SnS 薄膜及其光电性能研究 [J]. 光电子·激光, 2006, 17 (7):817-820.
- QIU Yong-hua, SHI Wei-min, WEI Guang-pu, et al. Characterization of the SnS thin Films deposited by vacuum evaporation [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2006, 17(7):817-820.(in Chinese)
- [5] 陈岩清. 电沉积 SnS 薄膜及其性能研究[D]. 福州:福州大学, 2006.
- CHEN Yan-qing. Study of the properties of tin sulfide films prepared by pulse-form electro-deposition [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2006.(in Chinese)
- [6] 卢旭晨, 徐廷献. 溶胶-凝胶法及其应用[J]. 陶瓷学报, 1998, 19(1):53-57.
- LU Xu-chen, XU Ting-xian. Sol-gel process and its application [J]. Journal of Ceramics, 1998, 19 (1):53-57.(in Chinese)
- [7] 孙志华, 刘明辉. 溶胶-凝胶法在金属表面制备耐蚀涂层的研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(11):513-514.
- SUN Zhi-hua, LIU Ming-hui. Status quo in the preparation of anti-corrosive coating on metal surface by sol-gel process [J]. Corrosion & Protection, 2000, 21(11): 513-514.(in Chinese)

Preparation of tin sulfide thin films by sol-gel method and its optical properties

WU Yan-guang¹, WANG Yang¹, TANG Feng¹, SUN Jian²

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The sulfide thin films were prepared on glass by sol-gel method, using thiocarbamide and two stannous chloride hydrate, methoxyethanol and monoethanoamine as reactants, solvent and stabilizer, respectively. The properties of the films were characterized by X ray diffraction, Holzer effect test and ultraviolet light transmission test. The results show that the content of tin sulfide and the electron mobility of the films are affected by the annealing temperature, and both of them increase with the increase of annealing temperature. The stannic sulfide has a good transmittance to ultraviolet light, however, the ultraviolet transmittance of the films is gradually decreased with the content of tin sulfide increasing. In addition, all the types of the semiconductor is n type when the proportion of S/Sn is 1.25. The conductive properties of stannic sulfide is poor, but the tin sulfide has good semiconductive properties.

Keywords: sol-gel; tin sulfide; anneal temperature; X ray diffraction; semiconductor

本文编辑: 龚晓宁