

The Regulation Mechanism Study of SnSe and SnSe₂ in SnSe_x Thin Films

Na Chen, Yixiao Niu, Jiahao Tang, Kaikai Zhang, Qiaoyu Chen, Xi Zhu, Shufeng Tang, Yuanyuan Pan

Department of Physics, Shaoxing University, Shaoxing Zhejiang

Email: 961523023@qq.com

Received: Dec. 16th, 2018; accepted: Dec. 31st, 2018; published: Jan. 8th, 2019

Abstract

In this paper, SnSe_x thin films were epitaxially grown on BaF₂ (111) substrate using molecular beam epitaxy (MBE), and the regulation mechanism of SnSe and SnSe₂ components in SnSe_x thin films with substrate temperature and the Sn-to-Se atomic ratio is systematically studied by means of Raman spectra and X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The results indicated that with the atomic ratio of Sn/Se \approx 1, both SnSe and SnSe₂ components are present in SnSe_x thin films at the substrate temperature of 250°C and 300°C, the enhancement of the substrate temperature will facilitate the formation of SnSe in the film. When the substrate temperature is increased from 250°C to 300°C, the intensity ratio ($I_{\text{SnSe}/\text{SnSe}_2}$) of the Sn 3d_{5/2} component peak corresponding to SnSe, SnSe₂ in the XPS is increased from 0.23 to 0.54. Further research results show that the ratio of SnSe in the film can be more effectively enhanced by increasing the Sn-to-Se atomic ratio in the growth process compared with increasing the substrate temperature. The XPS data showed that when the Sn-to-Se atomic ratio was increased from Sn/Se \approx 1 to Sn/Se \approx 1.02, the intensity ratio ($I_{\text{SnSe}/\text{SnSe}_2}$) of the Sn 3d_{5/2} component peak corresponding to SnSe and SnSe₂ was increased from 0.23 to 2.38. The researches in this paper will provide theoretical references for future controllable preparation of pure SnSe phase.

Keywords

SnSe, SnSe₂, X-Ray Photoemission Spectroscopy (XPS), Raman Spectra, Molecular Beam Epitaxy (MBE)

SnSe_x薄膜中SnSe与SnSe₂两相调控机理研究

陈娜, 牛逸潇, 唐家豪, 张凯凯, 陈俏宇, 朱希, 唐曙锋, 潘媛媛

绍兴文理学院物理系, 浙江 绍兴

Email: 961523023@qq.com

收稿日期: 2018年12月16日; 录用日期: 2018年12月31日; 发布日期: 2019年1月8日

文章引用: 陈娜, 牛逸潇, 唐家豪, 张凯凯, 陈俏宇, 朱希, 唐曙锋, 潘媛媛. SnSe_x薄膜中SnSe与SnSe₂两相调控机理研究[J]. 现代物理, 2019, 9(1): 48-53. DOI: 10.12677/mp.2019.91007

摘要

本论文利用分子束外延技术在BaF₂ (111)衬底上制备了SnSe_x薄膜,并利用拉曼光谱和X光电子能谱(XPS)对SnSe_x薄膜中SnSe、SnSe₂两组分的调控机理进行了系统研究,研究结果表明当锡硒原子比率Sn/Se ≈ 1时,以250℃和300℃衬底温度制备的SnSe_x薄膜均存在SnSe和SnSe₂两种组分,提高衬底温度将有利于薄膜中SnSe的形成,当衬底温度由250℃提高到300℃时,XPS中与SnSe、SnSe₂相对应的Sn 3d_{5/2}组分峰的强度比I_{SnSe/SnSe₂}由0.23提高到了0.54。进一步的研究结果表明,与提高衬底温度相比,通过增大生长过程中锡硒原子比率可更有效地提升薄膜中SnSe的比例,XPS数据显示当锡硒原子比率由Sn/Se ≈ 1提高到Sn/Se ≈ 1.02时,与SnSe、SnSe₂相对应的Sn 3d_{5/2}组分峰的强度比I_{SnSe/SnSe₂}由0.23提高到了2.38。本论文的研究将为今后纯SnSe相的可控制备提供理论依据。

关键词

SnSe, SnSe₂, X射线光电子能谱, 拉曼光谱, 分子束外延

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从在实验上实现石墨烯(graphene)的制备以来,二维材料的研究受到了极其广泛的关注[1] [2] [3] [4]。SnSe为典型的二维层状半导体材料。室温下,SnSe属于Pnma群的GeS型斜方晶系(orthorhombic),呈现p型导电特征,晶格常数分别为 $a = 11.49$ 、 $b = 4.44$ 、 $c = 4.135$,各向异性,在单层内,Sn和Se原子间以共价键的方式形成类黑磷结构,层与层间与过渡金属硫化物、石墨一样,靠弱的范德瓦耳斯力维系[5] [6],Sn²⁺的5s²孤对电子在结构中进行非简谐成键(anharmonic bonding)产生声子散射的增强效应,使得SnSe的热导率很低,加上无毒、便宜、储量丰富和化学性质稳定等特点,SnSe已被公认为最具应用潜力的新兴绿色环保型热电材料[7] [8] [9]。然而SnSe在合成过程中时常伴随SnSe₂相,致使SnSe性能大打折扣[10] [11],且目前国际上对SnSe与SnSe₂间组分的调控条件存在一定的争议,其相互转换机理尚不明确,如Guillen等人提出低温有利于SnSe相的形成[12],而Fernandes等人却提出高温有利于SnSe相的形成[13]。为此,本论文将利用分子束外延技术制备SnSe_x薄膜,系统研究不同的生长温度和锡硒原子比率对SnSe、SnSe₂两相转换的调控机理,为纯SnSe相的可控制备提供理论依据。

2. 实验方法

SnSe_x薄膜的制备是在固体源分子束外延(SSMBE)超高真空系统中完成的,系统的真空度好于 1.5×10^{-10} Torr,该系统的具体描述见文献[14]。Sn、SnSe固体源纯度均为99.999%,衬底采用大气下新解理的BaF₂ (111)解理面。外延生长前,BaF₂ (111)衬底在进样室以200℃的温度烘烤40分钟左右以去除吸附的水分子,当BaF₂ (111)衬底转移到生长室后,继续将衬底加热到550℃保持10 min,以对BaF₂ (111)衬底进行进一步的清洁处理,其表面清洁程度可通过系统配备的RHEED进行原位监测。生长过程中,通过束流规监控SnSe和Sn的束流大小来控制锡硒原子比率,生长完成后,通过Dektak-XT台阶仪检测薄膜厚度,制备的SnSe_x薄膜厚度均为15 nm。薄膜组份及成键方式通过PHI5000VersaProbe X射线光电子能谱(XPS)及

Horiba HR Evolution 激光拉曼光谱检测, XPS 使用的是 Mg 的 $K\alpha$ (1253.6 eV), 激光拉曼光谱检测中使用的激光波长为 532 nm。

3. 结果与讨论

为研究衬底温度和锡硒原子比率对 SnSe_x 薄膜组分的影响规律, 我们对不同衬底温度及不同锡硒原子比率下制备的 SnSe_x 薄膜进行了 XPS 的测试, 每个样品进行测试前都用氩离子对薄膜表面进行了轰击, 以去除薄膜表面的氧化层, 其测试结果如图 1 所示。图 1(a)、图 1(b) 分别是锡硒原子比率 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 下, 以 250°C 和 300°C 衬底温度外延生长的 SnSe_x 薄膜的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Se } 3d_{5/2}$ 芯态的 XPS 谱图, 图 1(a) 中我们用高斯型曲线对不同衬底温度下的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 芯态进行了拟合, 均得到了结合能位于 485.8 eV 和 486.5 eV 的两条子谱线, 这两条子谱线的结合能分别与 SnSe 和 SnSe_2 的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 芯态结合能相对应[15] [16], 当衬底温度从 250°C 升高到 300°C 时, 与 SnSe 、 SnSe_2 相对应的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 组分峰的强度比 $I_{\text{SnSe}/\text{SnSe}_2}$ 从 0.23 提高到了 0.54。该结果表明, 当 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 时, 以 250°C 和 300°C 衬底温度制备的 SnSe_x 薄膜均以 SnSe 、 SnSe_2 两相共存的方式存在, 衬底温度的升高可提升薄膜中 SnSe 的比例。图 1(b) 中给出的 $\text{Se } 3d_{5/2}$ 芯态峰随衬底温度的变化趋势可进一步验证此结果。如图 1(b) 所示, 当衬底温度从 250°C 升高到 300°C 时, $\text{Se } 3d_{5/2}$ 的芯态峰向低结合能端偏移了约 0.31 eV, 这是由于 SnSe_2 中的 Se 为 -1 价, SnSe 中的 Se 为 -2 价, 在 $\text{Se } 3d_{5/2}$ 芯态的 XPS 谱图上, 与 SnSe 组分相对应的结合能应低于与 SnSe_2 组分相对应的结合能, $\text{Se } 3d_{5/2}$ 的芯态峰向低结合能端的偏移进一步说明了高温时 SnSe_x 薄膜中 SnSe 组分的增加。

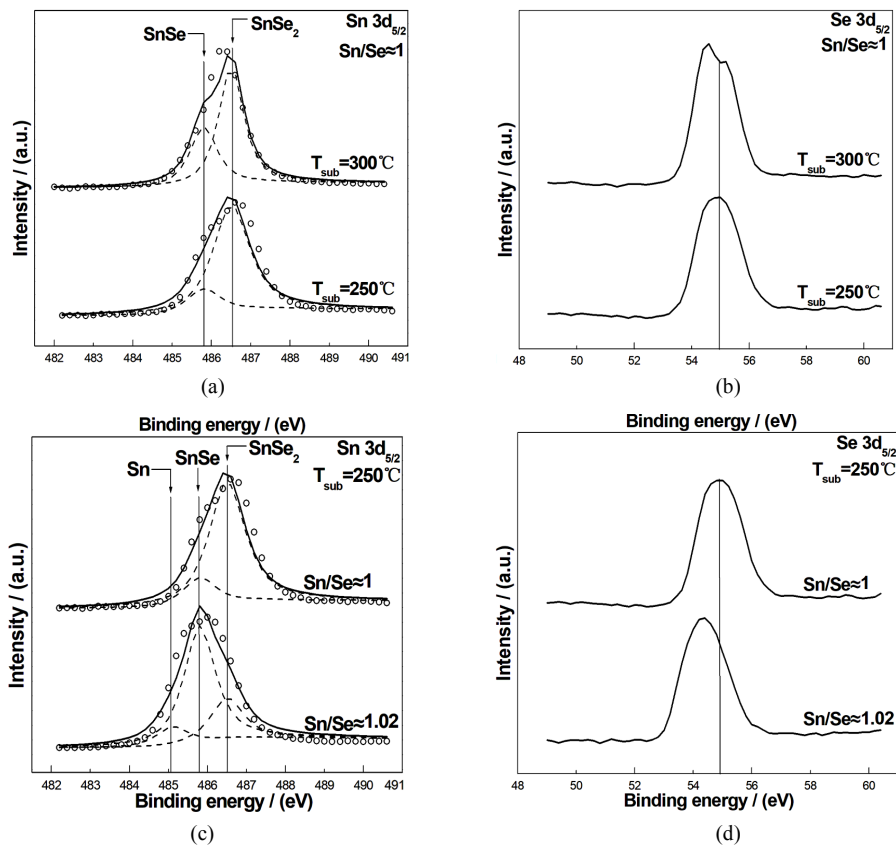


Figure 1. XPS spectra of $3d_{5/2}$; (a) $\text{Se } 3d_{5/2}$; (b) core-levels of SnSe_x thin films grown at different temperatures, and XPS spectra of $3d_{5/2}$; (a) $\text{Se } 3d_{5/2}$; (b) core-levels of SnSe_x thin films grown at different Sn-to-Se atomic ratio

图 1. 不同程度温度下生长的 SnSe_x 薄膜 $\text{Sn } 3d_{5/2}$; (a) $\text{Se } 3d_{5/2}$; (b) 芯态的 XPS 谱图, 及不同锡硒原子比率下生长的 SnSe_x 薄膜 $\text{Sn } 3d_{5/2}$; (c) $\text{Se } 3d_{5/2}$; (d) 芯态的 XPS 谱图

图 1(c)、图 1(d)为 250℃ 衬底温度下, 以锡硒原子比率 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 和 $\text{Sn}/\text{Se} = 1.02$ 外延生长的 SnSe_x 薄膜的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Se } 3d_{5/2}$ 芯态的 XPS 谱图。我们同样用高斯型曲线对 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 芯态进行了拟合, 与 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 相比, $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1.02$ 时, $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 芯态共拟合出了结合能位于 485.03 eV、485.8 eV 和 486.5 eV 的三条子谱线, 这三条子谱线的结合能分别与金属 Sn、SnSe 和 SnSe_2 的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 结合能相对应[15] [16] [17]。此外, 与 SnSe、 SnSe_2 相对应的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 组分峰的强度比 $I_{\text{SnSe}/\text{SnSe}_2}$ 从 0.23 提高到了 2.38, 即组分比上出现了明显的反转, 同时, $\text{Se } 3d_{5/2}$ 的芯态峰向低结合能端偏移了约 0.51 eV, 可见, 外延生长过程中通过增加锡硒原子比率的方式可大幅度提升 SnSe_x 薄膜中 SnSe 组分的含量, 而过量的 Sn 不再继续与 SnSe_2 结合转化成 SnSe, 而是以金属 Sn 的方式存在于 SnSe_x 薄膜中。

为进一步揭示生长条件对 SnSe_x 薄膜中 SnSe、 SnSe_2 两相的调控机理, 我们对不同条件下制备的 SnSe_x 薄膜进行了进一步的激光拉曼测试, 其结果如图 2 所示。图 2(a)为锡硒原子比率 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 下, 以 250℃ 和 300℃ 衬底温度外延生长的 SnSe_x 薄膜的拉曼光谱, 为作比较, 图 2(a)下方给出了衬底 BaF_2 (111)的拉曼光谱。图中可以看到, 不同衬底温度下制备的 SnSe_x 薄膜均在 37 cm^{-1} 、 51 cm^{-1} 、 67 cm^{-1} 、 108 cm^{-1} 、 155 cm^{-1} 、 183 cm^{-1} 、 241 cm^{-1} 处出现了不同强度的拉曼散射峰, 其中位于 37 cm^{-1} 、 51 cm^{-1} 、 67 cm^{-1} 、 155 cm^{-1} 处的散射峰分别来自 SnSe 的 B3g、B1g、A1g 和 A3g 拉曼振动模式[18], 位于 108 cm^{-1} 和 183 cm^{-1} 处的散射峰分别来自 SnSe_2 的 Eg 和 A1g 拉曼振动模式[19], 位于 241 cm^{-1} 的散射峰来自 BaF_2 (111)衬底的 LO 声子振动[20], 表明在锡硒原子比率 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 时, 不同衬底温度下制备的 SnSe_x 薄膜均包含了 SnSe 和 SnSe_2 两种组分, 进一步验证了 XPS 的结果。随着衬底温度的增加, SnSe 和 SnSe_2 的各拉曼特征散射峰的峰位并不发生移动而它们间的强度却发生了很大的变化, SnSe 的特征拉曼峰强度呈现增加趋势, 而 SnSe_2 的特征拉曼峰强度呈现减弱趋势, 当衬底温度由 250℃ 增加到 300℃ 时, SnSe 位于 67 cm^{-1} 处的散射峰与 SnSe_2 位于 183 cm^{-1} 处的散射峰的强度比值由 0.5 提高至 1.3, 表明衬底温度的升高有利于 SnSe 相的形成, 与 XPS 得到的结果相一致。

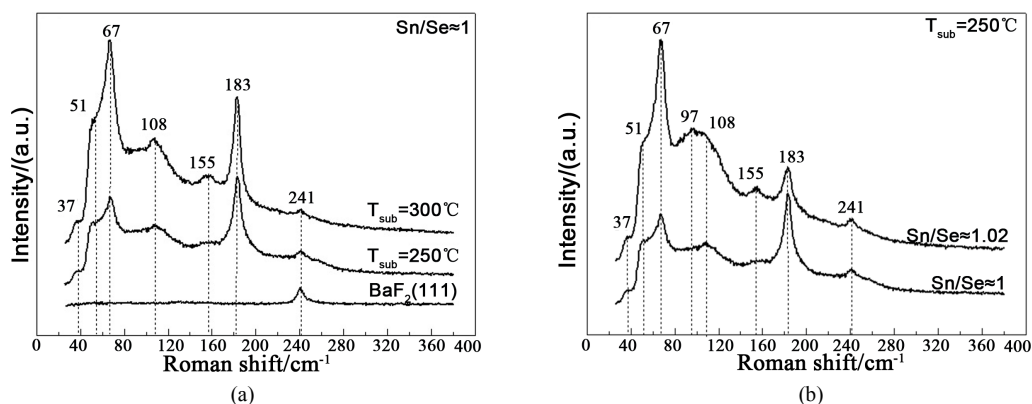


Figure 2. The raman spectra of SnSe_x thin films grown at; (a) different substrate temperatures and; (b) different Sn-to-Se atomic ratio, the raman spectrum of the BaF_2 (111) substrate is shown on the bottom at (a)

图 2. (a) 不同衬底温度下; (b) 不同 Sn/Se 比率下制备的 SnSe_x 薄膜的拉曼光谱; (a) 最下方为衬底 BaF_2 (111)的拉曼光谱

图 2(b)给出了 250℃ 衬底温度下, 以不同锡硒原子比率制备的 SnSe_x 薄膜的拉曼光谱。图中明显可以看到, 随着锡硒原子比率的增加, SnSe 的拉曼特征峰的强度出现了显著的增加, 当 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1.02$ 时, SnSe 位于 67 cm^{-1} 处的散射峰与 SnSe_2 位于 183 cm^{-1} 处的散射峰强度比由 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 时的 0.5 提高到了 3.3, 进一步证实了 XPS 中揭示的结果, 即 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1.02$ 下, SnSe_x 薄膜中绝大部分组分为 SnSe。仔细对比图 2(b) 中的两条拉曼光谱图, 可以发现 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1.02$ 条件下制备的 SnSe_x 薄膜的拉曼光谱在 97 cm^{-1} 处出现了新的散射峰, 根据 XPS 的结果, 在 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1.02$ 条件下, 过量的 Sn 以金属 Sn 的方式存在于 SnSe_x 薄膜中,

由于进行拉曼测试前没有对样品进行表面清洁处理, 样品长期暴露于大气, 金属态 Sn 容易被大气中的氧化形成 SnO_2 , 我们推断 97 cm^{-1} 处的散射峰很可能来自 SnO_2 的拉曼特征峰。

4. 结论

本论文利用分子束外延技术在 BaF_2 (111) 衬底上制备了 SnSe_x 薄膜, 并利用拉曼光谱和 X 光电子能谱 (XPS) 对 SnSe_x 薄膜中 SnSe 、 SnSe_2 两组分的调控机理进行了系统研究, 研究结果表明当锡硒原子比率 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 时, 以 250°C 和 300°C 衬底温度制备的 SnSe_x 薄膜均存在 SnSe 和 SnSe_2 两种组分, 提高衬底温度可增大 SnSe 在薄膜中的比例, 当衬底温度由 250°C 提高到 300°C 时, 与 SnSe 、 SnSe_2 相对应的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 组分峰的强度比由 0.23 提高到了 0.54, 且 SnSe 位于 67 cm^{-1} 处的拉曼散射峰与 SnSe_2 位于 183 cm^{-1} 处的拉曼散射峰的强度比也由 0.5 提高至 1.3; 此外, 在相同衬底温度下, 提高锡硒原子比率可更有效地提高薄膜中 SnSe 的比例, 当锡硒原子比率由 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1$ 提高到 $\text{Sn}/\text{Se} \approx 1.02$ 时, 与 SnSe 、 SnSe_2 相对应的 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 组分峰的强度比由 0.23 提高到了 2.38, 且 SnSe 位于 67 cm^{-1} 处的拉曼散射峰与 SnSe_2 位于 183 cm^{-1} 处的拉曼散射峰的强度比也由 0.5 提高至 3.3。研究结果表明, 提高衬底温度和增大生长过程中锡硒原子比率都能有效地提升薄膜中 SnSe 的比例。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目和浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗计划项目资助。

参考文献

- [1] Kumar, N., Sharma, V., Padha, N., *et al.* (2010) Influence of the Substrate Temperature on the Structural, Optical, and Electrical Properties of Tin Selenide Thin Films Deposited by Thermal Evaporation Method. *Crystal Research and Technology*, **45**, 53-58. <https://doi.org/10.1002/crat.200900424>
- [2] 彭旭, 李典, 奇彭晶, 等. 二维石墨烯和准二维类石墨烯在全固态柔性超级电容器中的应用[J]. 科学通报, 2013(58): 2886-2894.
- [3] Liu, H., Neal, A.T., Zhu, Z., *et al.* (2014) Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano*, **8**, 4033-4041. <https://doi.org/10.1021/nm501226z>
- [4] 袁振洲, 刘丹敏, 田楠, 等. 二维黑磷的结构、制备和性能[J]. 化学学报, 2016, 74(6): 488-497.
- [5] Gomes, L.C. and Carvalho, A. (2015) Phosphorene Analogues: Isoelectronic Two-Dimensional Group-IV Monochalcogenides with Orthorhombic Structure. *Physical Review B*, **92**, 085406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.085406>
- [6] Liu, Y., Weiss, N.O., Duan, X., *et al.* (2016) Van der Waals Heterostructures and Devices. *Nature Reviews Material*, **1**, Article Number: 16042. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>
- [7] Dhere, N.G. (2011) Scale-Up Issues of CIGS Thin Film PV Modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 277-280. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.019>
- [8] Salomé, P.M.P., Fernandes, P.A., da Cunha, A.F., *et al.* (2010) Influence of Selenization Pressure on the Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Films from Stacked Metallic Layers. *Physica Status Solidi C*, **7**, 913-916.
- [9] Friedlmeier, T.M., Jackson, P., Bauer, A., *et al.* (2015) Improved Photocurrent in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free. *IEEE Journal of Photovoltaics*, **5**, 1487-1491. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2458039>
- [10] Chung, K.-M., Wamwangi, D., Woda, M., *et al.* (2008) Investigation of SnSe , SnSe_2 and Sn_2Se_3 Alloys for Phase Change Memory Applications. *Journal of Applied Physics*, **103**, 083523. <https://doi.org/10.1063/1.2894903>
- [11] Palosz, B., Gierlotka, S. and Levy, F. (1985) Polytypism of SnSe_2 Crystals Grown by Chemical Transport: Structures of Six Large-Period Polytypes of SnSe_2 . *Acta Crystallographica Section C*, **41**, 1404-1406. <https://doi.org/10.1107/S0108270185007958>
- [12] Guillen, C., Montero, J. and Herrero, J. (2010) Characteristics of SnSe and SnSe_2 Thin Films Grown onto Polycrystalline SnO_2 -Coated Glass Substrates. *Physica Status Solidi A*, **208**, 679-683. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026584>
- [13] Fernandes, P.A., Sousa, M.G., Salome, P.M.P., *et al.* (2013) Thermodynamic Pathway for the Formation of SnSe and SnSe_2 Polycrystalline Thin Films by Selenization of Metal Precursors. *Cryst Eng Comm*, **47**, 10278-10286.

<https://doi.org/10.1039/c3ce41537f>

- [14] 吴海飞, 陈耀, 徐珊瑚, 等. PbTe(111)薄膜的分子束外延生长及其表面结构特性[J]. 物理化学学报, 2017, 33(2): 419.
- [15] Zhang, Y., Shi, Y., Wu, M., *et al.* (2018) Synthesis and Surface-Enhanced Raman Scattering of Ultrathin SnSe₂ Nanoflakes by Chemical Vapor Deposition. *Nanomaterials*, **8**, 515. <https://doi.org/10.3390/nano8070515>
- [16] Jie, L. and Chao, X. (1990) XPS Examination of Tin Oxide on Float Glass Surface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **119**, 37-40. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90238-H](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90238-H)
- [17] Boscher, N.D., Carmalt, C.J., Palgrave, R.G., *et al.* (2008) Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition of SnSe and SnSe₂ Thin Films on Glass. *Thin Solid Films*, **516**, 4750-4757. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.100>
- [18] Chandrasekhar, H.R., Humphreys, R.G., Zwick, U., *et al.* (1977) Infrared and Raman Spectra of the IV-VI Compounds SnS and SnSe. *Physical Review B*, **15**, 2177-2183. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2177>
- [19] Smith, A.J., Meek, P.E., Liang, W.Y., *et al.* (1977) Raman Scattering Studies of SnS₂ and SnSe₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **10**, 1321. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/8/035>
- [20] Belogorokhov, A.I., Belogorokhova, L.I., Khokhlov, D.R., *et al.* (2002) Mixed Vibrational Modes of PbTe nanocrystals. *Semiconductors*, **36**, 663-669. <https://doi.org/10.1134/1.1485667>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-0916, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mp@hanspub.org