

文章编号: 1000-7032(2015)11-4311-09

PLD 制备的 Cu 掺杂 SnS 薄膜的结构和光学特性

刘 磊, 余 亮, 李学留, 汪壮兵, 梁 齐*

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 利用脉冲激光沉积(PLD)在玻璃衬底上制备了 Cu 掺杂 SnS 薄膜。靶材是由 SnS 和 Cu₂S 粉末混合压制而成(Cu 和 Sn 的量比分别为 0%、2.5%、5%、7.5% 和 10%)。利用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)、原子力显微镜(AFM)、紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)、Keithley 4200-SCS 半导体参数分析仪研究了 Cu 掺杂量对 SnS 薄膜的晶体结构、表面形貌、光学性质和电学性能的影响。结果表明:所制备的 SnS 薄膜样品沿(111)晶面择优取向生长,SnS:5% Cu 薄膜的结晶质量最好且具有 SnS 特征拉曼峰。随着 Cu 掺杂量的增大,平均颗粒尺寸逐渐增大。不同 Cu 掺杂量的薄膜在可见光范围内的吸收系数均为 10⁵ cm⁻¹ 数量级。SnS:5% Cu 薄膜的禁带宽度 E_g 为 2.23 eV,光暗电导率比值为 2.59。同时,在玻璃衬底上制备了 p-SnS:Cu/n-ZnS 异质结器件,器件在暗态及光照的条件下均有良好的整流特性,并具有较弱的光伏特性。

关键词: SnS 薄膜; 脉冲激光沉积; Cu 掺杂; 异质结器件

中图分类号: TN304; O484

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153611.1311

Structure and Optical Properties of Cu-doped SnS Thin Films Prepared by PLD

LIU Lei, YU Liang, LI Xue-liu, WANG Zhuang-bing, LIANG Qi*

(School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

* Corresponding Author, E-mail: liangqi@126.com

Abstract: Cu doped SnS thin films were grown on the glass substrates by pulsed laser deposition. The targets were pressed by the mixture of SnS and Cu₂S powder (Cu and Sn molar ratios were 0%, 2.5%, 5%, 7.5%, and 10%, respectively). The effects of Cu doping content on the microstructural, morphological, optical and electrical properties of SnS thin films were studied by X-ray diffraction (XRD), laser Raman spectrometry, atomic force microscopy (AFM), ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer (UV-Vis-NIR), and Keithley 4200-SCS semiconductor parameter analyzer. The results show that the films grow preferentially oriented in (111) plane, and SnS:5% Cu film has the excellent crystalline and Raman characteristic peaks. With the increasing of Cu doping content, the average particle sizes of the films increase. The absorption coefficient of the film in the visible region is the order of 10⁵ cm⁻¹ for different Cu doping content. The direct band gap of SnS:5% Cu film is 2.23 eV, and the ratio of photo-conductivity to dark-conductivity is 2.59. Finally, p-SnS:Cu/n-ZnS heterojunction device was fabricated on the glass substrate. The device exhibits good rectifying behaviors in dark and under illumination, and weak photovoltaic properties.

Key words: SnS thin film; pulsed laser deposition; Cu-doping; heterojunction device

收稿日期: 2015-07-31; 修订日期: 2015-08-25
基金项目: 国家自然科学基金(51272061)资助项目

1 引 言

SnS 具有良好的光电性能,吸收系数 $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 禁带宽度在 1.3 ~ 1.5 eV 之间,与太阳电池最佳禁带宽度 1.5 eV 十分接近,光电转换效率可以达到 25%,适合作为太阳电池和光电器件的吸收层^[1-4]。此外,SnS 还具有稳定的化学性质,无毒性,其构成元素 S 和 Sn 在自然界储量丰富。因此,SnS 薄膜在研制和开发太阳电池方面具有重要的价值。

目前制备 SnS 薄膜的方法有真空蒸发法、喷雾热解法、化学水浴法、近空间升华法、射频磁控溅射法和脉冲激光沉积(PLD)法等^[5-10],不同方法制备的 SnS 薄膜性质有一定的差异。SnS 薄膜作为太阳电池的吸收层,须具有高的吸收系数和低电阻率,可以通过掺杂一些金属来提高吸收系数,降低电阻率,改善薄膜的电学性能,如 Ag、Bi、Sb、Cu 等^[11-14]。

本文采用不同比例的 SnS 和 Cu_2S 混合粉末制作靶材,用 PLD 法在玻璃衬底上沉积 Cu 掺杂 SnS 薄膜,研究了 Cu 掺杂量对所制备 SnS 薄膜的晶体结构、形貌特征、光学性质以及电学特性的影响。在此基础上,制备了 p-SnS: Cu/n-ZnS 异质结器件并研究了器件的光电特性。

2 实 验

2.1 靶材制备与衬底清洗

实验采用的靶材原料为 SnS 粉末和 Cu_2S 粉末,纯度均为 99.99%。在所压制的靶材中,Cu/Sn 的量比分别为 0%、2.5%、5%、7.5% 和 10%。

在制备薄膜前,对玻璃衬底分别用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗。衬底清洗完毕,烘干后装入基片托,并放入沉积室。

2.2 薄膜制备

实验所使用的脉冲激光沉积设备由 PLD-450 系统(中科院沈阳科仪公司)和 COMPexPro 102 KrF 准分子激光器(德国 Lambda Physik 公司)构成。使用机械泵和分子泵抽真空,真空度达到 $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后,调整激光使其经过透镜和石英窗口以 45° 角入射至靶材表面,靶材表面的烧蚀面积约为 $0.1 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ 。薄膜制备条件:衬底温度 300°C ,靶基距 5 cm,单脉冲激光能量 140 mJ,脉冲激光重复频率 2 Hz,沉积时间 60 min。

2.3 薄膜表征

用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX2500, 日本理学)对薄膜样品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。用显微共焦激光拉曼光谱仪(HORIBA Jobin Yvon)对 SnS 薄膜的相组成进行分析。利用 X 射线能量色散谱仪(EDS, JSM-6490LV, 日本电子)对薄膜的组分进行分析。用台阶仪(XP-2, Ambios Technology)测量薄膜的厚度。用原子力显微镜(AFM, CSPM4000, 广州本原纳米仪器公司)表征薄膜的表面形貌。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Cary 5000 UV-Vis-NIR)测试薄膜的透射光谱,波长范围为 400 ~ 2500 nm,步长为 1 nm。利用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测试薄膜和器件的 $I-V$ 特性。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 给出了 SnS: $x\text{Cu}$ ($x = 0\%$ 、2.5%、5%、7.5%、10%, 编号分别为 a、b、c、d 和 e) 薄膜的 XRD 谱图。

由 XRD 谱可见,所有样品均具有良好的结晶,且均为(111)晶面择优取向。所有样品 SnS 衍射峰(111)与 PDF# 39-0354 的 SnS 标准样品(晶胞常数 $a = 0.43291 \text{ nm}$, $b = 1.11923 \text{ nm}$, $c = 0.39838 \text{ nm}$)中相应的衍射峰位有很好的吻合。SnS 薄膜衍射峰的位置相较于标准衍射峰的位置有一些偏离,这可能由于薄膜的表面应力或晶格常数的改变引起的。随着 Cu 掺杂量的增大,样品(111)晶面的衍射峰不断增强。样品 e 在 $2\theta = 28.327^\circ$ 位置出现了对应于 Cu_2SnS_3 的(131)晶面的衍射峰(与 Cu_2SnS_3 的 PDF# 35-0684 卡对照),说明样品 e 中存在杂相,Cu 离子以 Cu_2SnS_3 相的形式存在。表 1 为 SnS 薄膜样品沿(111)晶面生长的晶粒尺寸、(111)衍射峰位置和半高宽值,薄膜晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算得到:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

其中 D 为晶粒尺寸; k 为 Scherrer 常数,其值为 0.9; λ 为 X 射线波长(0.15406 nm); β 为半高宽度值(弧度); θ 为衍射角度。斜方晶系面间距公式为:

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

样品 a 轴方向应变公式为:

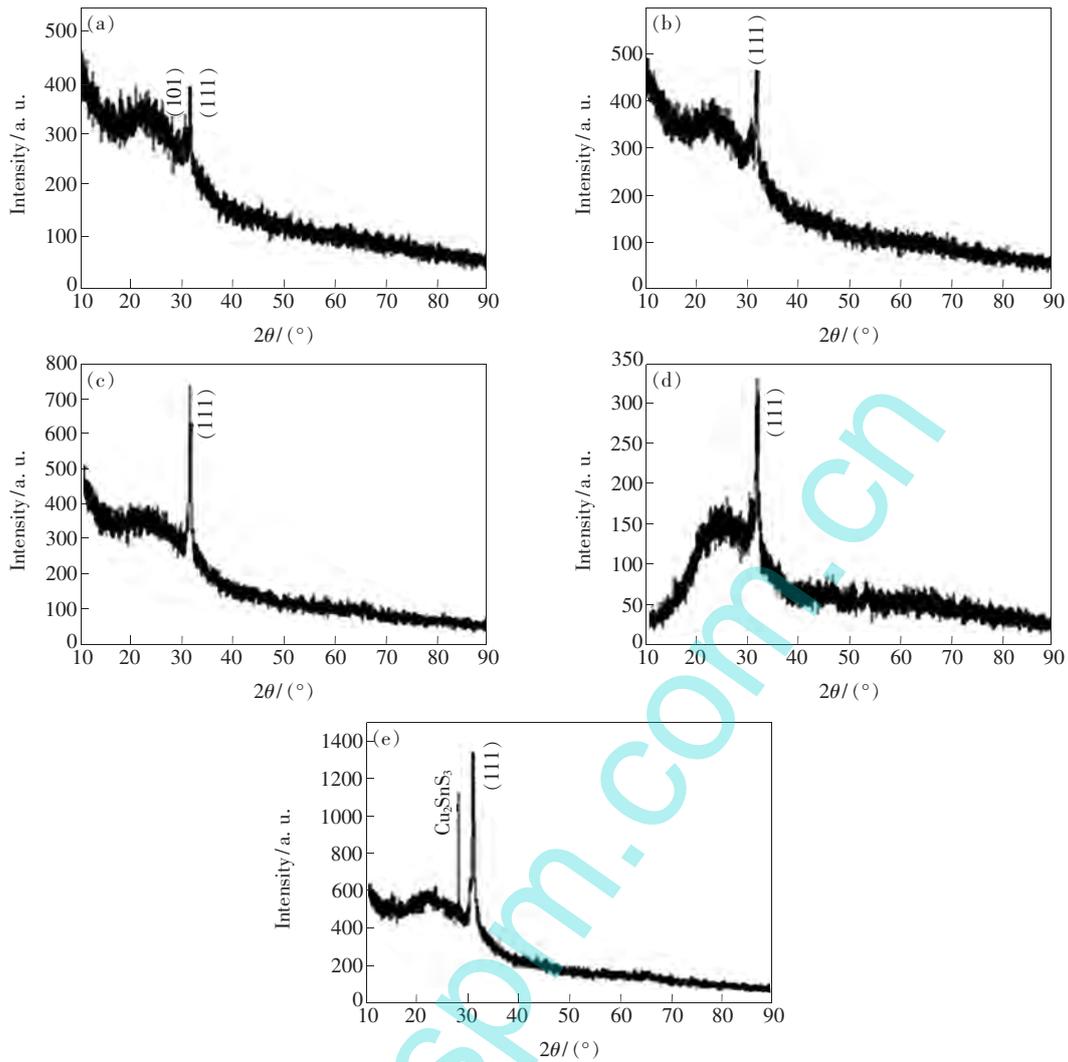


图 1 不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜样品的 XRD 谱图。(a) 0% ; (b) 2.5% ; (c) 5% ; (d) 7.5% ; (e) 10% 。

Fig. 1 XRD patterns of SnS films with different Cu doping content. (a) 0% . (b) 2.5% . (c) 5% . (d) 7.5% . (e) 10% .

表 1 SnS 薄膜的 XRD(111) 衍射峰的 FWHM 值和晶粒尺寸

Table 1 FWHM of XRD(111) diffraction and grain size of SnS films

样品	FWHM/(°)	2θ/(°)	D/nm
a	0.316	31.611	26.14
b	0.373	31.719	22.15
c	0.423	31.531	19.52
d	0.407	31.661	20.29
e	0.464	31.242	17.78

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (3)$$

其中 a_0 是 SnS 薄膜的标准值。晶胞体积公式为:

$$V = abc, \quad (4)$$

利用公式(2)、(3)、(4)可计算出 SnS 薄膜样品

的晶格常数 a 、 b 、 c 、 ε 、 V 结果如表 2 所示。可以看出样品的晶格常数与标准值有一些偏差,因为 Cu 离子的掺杂导致晶格结构发生了改变,导致样品应力/张力的存在,进而会影响薄膜的光电性质

表 2 不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜样品的晶格常数、应变和晶胞体积

Table 2 Lattic constants, strain and cell volume of SnS films with different Cu doping content

样品	a/nm	b/nm	c/nm	ε	V/nm^3
标准值	0.432 9	1.119 2	0.398 4		0.193
a	0.429 9	1.164 5	0.396 7	-0.006	0.199
b	0.438 2	1.043 2	0.393 5	0.012	0.180
c	0.432 6	1.118 9	0.398 4	-0.000 6	0.193
d	0.439 1	0.971 6	0.398 6	0.014	0.170
e	0.441 9	1.118 9	0.398 4	0.02	0.197

包括光学带隙、电导率等特性。其中样品 c 的应变为 -0.0006 ，晶胞体积为 0.193 nm^3 ，结合样品的 XRD 分析可知样品 c 的结晶良好，与标准的晶格结构最接近。样品 e 的应变最大，达到了 0.02 ，这是因为 Cu 掺杂量较高导致晶格常数 a 增加较大。

3.2 样品的拉曼光谱分析

为了进一步分析 SnS 薄膜的结构性能，我们在常温下对样品进行了拉曼光谱测试。图 2 为 SnS: 5% Cu 薄膜的拉曼光谱测试结果。图中在 $57.2, 93.7, 224.3 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现了拉曼峰，经与文献对照发现，样品拉曼峰与 SnS 薄膜的拉曼特征峰相符，其中 93.7 cm^{-1} 和 224.3 cm^{-1} 的拉曼峰属于 A_g 模， 57.2 cm^{-1} 的拉曼峰属于 B_{3g} 模^[15-17]。

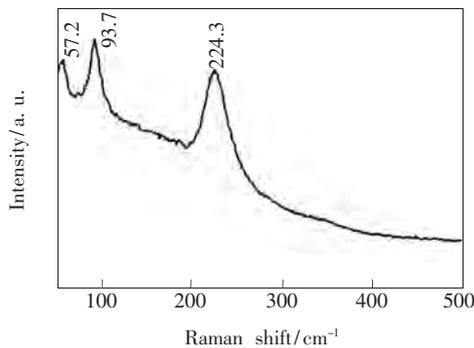


图 2 SnS 薄膜样品的拉曼谱图

Fig. 2 Raman spectrum of SnS: 5% Cu films

XRD 和 Raman 测试结果表明，所制备样品为 SnS 薄膜，晶相纯度高，无其他杂相。

3.3 样品的成分分析

图 3 是 SnS: 5% Cu 薄膜的 EDS 谱图。图中标注了 Sn、S 和 Cu 元素峰位，其他与衬底有关的元素峰位未标注。S、Sn、Cu 元素的量比为 $48.5:45.7:5.8$ 。Cu 掺杂量大于 5% (靶材的 Cu 含量) 的原因可能是在沉积过程中部分吸附原子会由于再蒸发而发生脱附，而沉积膜中的 Cu 元素可能比 Sn 和 S 更不易蒸发，导致薄膜中 Cu 含量比靶材的高^[18-19]。

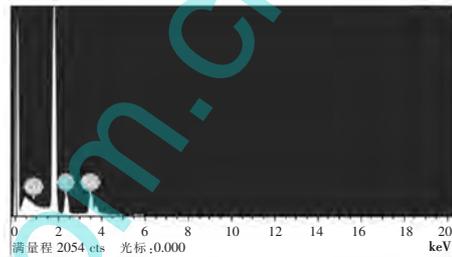


图 3 SnS: 5% Cu 薄膜的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS of SnS: 5% Cu films

3.4 样品的表面形貌

图 4 为不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的 AFM 三维表面形貌图，扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。由图可见，样品 a 和 b 表面的颗粒尺寸较小，但其间散布着尺寸稍大的颗粒。样品 c 表面由生长十分均匀、

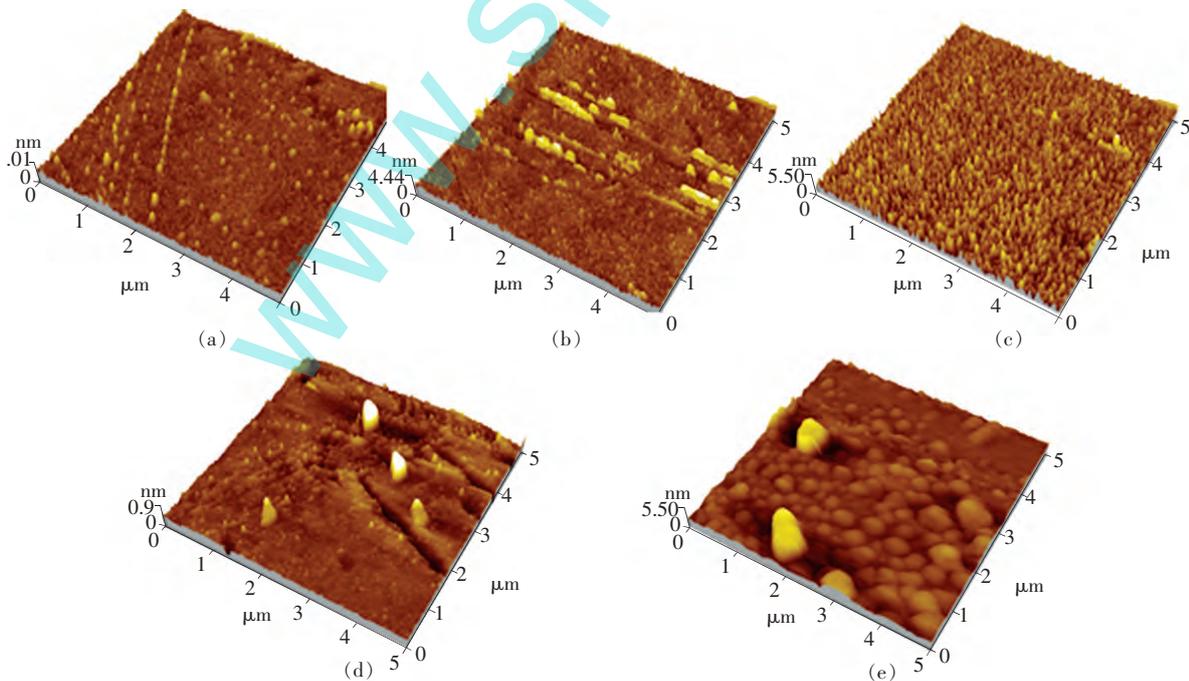


图 4 不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的 AFM 形貌图。(a) 0%; (b) 2.5%; (c) 5%; (d) 7.5%; (e) 10%。

Fig. 4 AFM images of SnS films with different Cu doping content. (a) 0%. (b) 2.5%. (c) 5%. (d) 7.5%. (e) 10%.

尺寸大小相近的颗粒构成。样品 d 表面有部分大颗粒,且薄膜出现了空隙。样品 e 表面由大量圆形颗粒构成,颗粒尺寸相对样品 a~d 明显增大,且存在少量尺寸较大的颗粒。

表 3 列出了不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的表面粗糙度及颗粒尺度。随着 Cu 掺杂量的增加,样品的粗糙度逐渐增大,平均颗粒直径也逐渐增大。样品 a、b 和 c 的平均粗糙度较小,而样品 e 的平均粗糙度达到了 7.81 nm,薄膜表面均匀性变差,颗粒尺寸显著变大,平均颗粒直径达到 118 nm,原因可能是 Cu 掺杂量较高,晶格常数 a 及晶胞体积增加较大,容易形成大颗粒。

表 3 不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的表面粗糙度及颗粒尺度

Table 3 Surface roughness and grain size analysis of SnS films with different Cu doping content

样品	平均粗糙度/ nm	均方根粗糙度/ nm	平均颗粒直径/ nm
a	0.749	1.05	30.4
b	0.822	1.24	36.5
c	1.16	1.46	40.7
d	2.02	3.18	55.6
e	7.81	12.2	118

3.5 样品的光学性质

对于太阳能电池和光电器件来说,吸收层的光学性能是非常重要的。图 5 给出了不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的透射光谱。可看出随着入射光波长的不断增大,所有样品的透过率均呈现先增大后减小之后保持平稳的趋势。Cu 掺杂量为 0%、2.5%、5%、7.5% 和 10% 的样品分别在入射光波长为 1 040、1 039、799、1 095、822 nm 处出现透

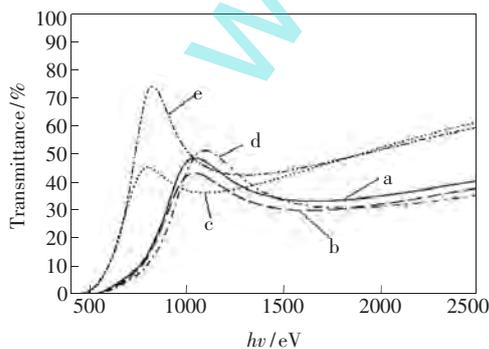


图 5 不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的透射光谱

Fig. 5 Transmittance spectra of SnS films with different Cu doping content

率峰值,分别为 48.9%、43.5%、45.8%、51.6% 和 74.4%。Cu 掺杂量为 0%、2.5% 和 7.5% 的样品在 1 000 ~ 1 200 nm 范围达到透过率峰值,而 Cu 掺杂量为 5% 和 10% 的样品则在 800 nm 左右内达到峰值。Cu 掺杂量为 0%、2.5%、5% 和 7.5% 的样品的透过率峰值均在 50% 左右,而当 Cu 掺杂量增大到 10% 时,样品的透过率峰值达到了 75%。

Cu 掺杂量为 0%、2.5%、5%、7.5% 和 10% 的样品的厚度分别为 267、136、114、120、250 nm。忽略薄膜的反射因素,由薄膜样品的透过率 T 及膜厚 d 可计算出薄膜的吸收系数 α ^[20]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right). \quad (5)$$

图 6 给出了不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的吸收系数。薄膜的吸收系数 α 在入射光光子能量 0.5 ~ 1.25 eV 范围内变化不大,在入射光光子能量大于 1.25 eV 后,吸收系数随光子能量的增大而增大。与未掺杂的 SnS 薄膜相比,Cu 掺杂量为 2.5%、5% 和 7.5% 的样品的吸收系数均有所上升,而掺杂量为 10% 的样品吸收系数却有所下降。所有样品的吸收系数在可见光范围内均达到 10^5 cm^{-1} 量级。可见,当 Cu 掺杂量在 0% ~ 7.5% 范围内时,可以有效提高样品的吸收系数。

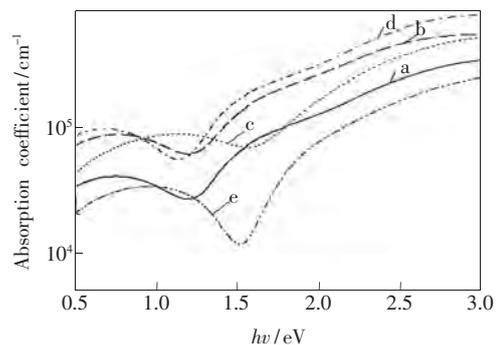


图 6 不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜的吸收系数

Fig. 6 Absorption coefficient of SnS films with different Cu doping content

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^[21]为:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (6)$$

式中 A 是常数。系数 n 由电子跃迁的类型决定,在直接允许跃迁和间接允许跃迁的情况下 n 分别为 2 和 1/2。

根据计算结果,作出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲

线,如图 7 所示,在吸收边附近得到直线,说明 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 有线性关系,所制备薄膜为直接跃迁型半导体材料。将所得直线部分外推到横轴,就可以得到对应的直接带隙 E_g 。Cu 掺杂量为 0%、2.5%、5%、7.5% 和 10% 的样品的直接禁带宽度分别为 2.25、2.07、2.23、2.16、2.31 eV,可以明显看出

样品的禁带宽度受到 Cu 掺杂量的影响。样品的禁带宽度比较大,这可能是受薄膜样品厚度的影响。本文所制备样品的厚度均在 110~270 nm 范围内,相对较薄,而薄膜越薄禁带宽度越大^[22-23]。此外,由于 Cu 掺杂影响了薄膜的晶体结构,薄膜中应力的存在也影响了薄膜的禁带宽度。

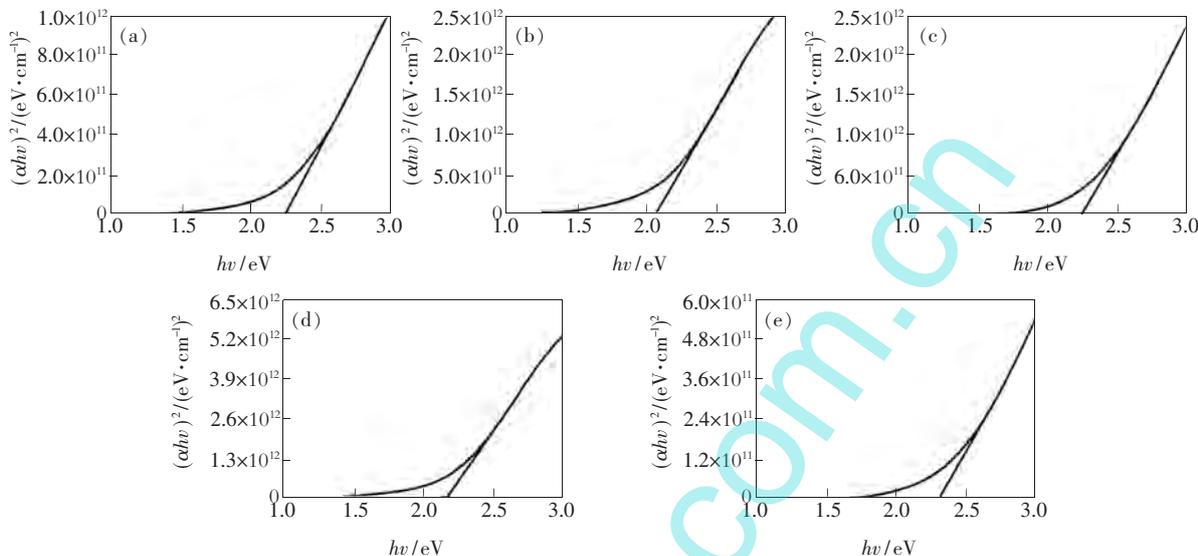


图 7 不同 Cu 掺杂含量的 SnS 薄膜的 $(\alpha hv)^2-hv$ 图。(a) 0%; (b) 2.5%; (c) 5%; (d) 7.5%; (e) 10%。

Fig. 7 Plot of $(\alpha hv)^2-hv$ for SnS films with different Cu doping content. (a) 0%. (b) 2.5%. (c) 5%. (d) 7.5%. (e) 10%.

3.6 样品的电学性质分析

利用电子束蒸发法在 SnS 薄膜样品上制备间距相等平行条状 In 电极,用半导体参数分析仪测量两电极间的电压和电流关系,采用公式:

$$\rho = \frac{Rad}{l}, \quad (7)$$

计算出薄膜电阻率。其中 In 电极间距为 l ,电极长度为 a ,薄膜厚度为 d 。

在暗态和有 LED 白光光源 (0.35 mW/cm^2) 照射下测试所得到的 SnS 薄膜样品的 $I-V$ 特性曲线。表 4 给出了不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜样品

表 4 不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜样品的光暗电导率

Table 4 Light and dark conductivity of SnS films with different Cu doping content

样品	暗电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	光电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	光电导/ 暗电导
a	57.5	92.0	1.6
b	116.0	166.3	1.43
c	169.1	438.7	2.59
d	205.4	216.7	1.06
e	97.4	167.2	1.71

的光暗电导率。由表 4 可见,随着 Cu 掺杂量的增大,样品的暗电导率先增大后减小。Cu 掺杂能增加 SnS 薄膜的载流子浓度,因此会增大薄膜的电导率;但如果掺杂量过大就会使载流子迁移率变差,导致电导率减小。Cu 掺杂量为 0%、2.5%、5%、7.5% 和 10% 的样品的光暗电导率之比分别为 1.6、1.43、2.59、1.06、1.71,其中 5% Cu 掺杂的样品的光暗电导率比值最高。

3.7 p-SnS:5%Cu/n-ZnS 异质结器件

最后,我们选择 5% Cu 掺杂的 SnS 薄膜和 ZnS 薄膜分别作为太阳能电池的吸收层和窗口层,制备了 p-SnS:5%Cu/n-ZnS 异质结器件。

利用 PLD 在玻璃衬底上制备 ZnS 薄膜,制备条件:衬底温度 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,靶基距 5 cm ,单脉冲激光能量 150 mJ ,激光重复频率 2 Hz ,沉积时间 150 min 。图 8 给出了 ZnS 薄膜的 XRD 图谱,样品在 $2\theta = 28.38^\circ$ 处出现衍射峰,与标准 PDF# 36-1450 卡片中的衍射峰相吻合,对应于 ZnS(002) 晶面。从图 8 可以看出,样品是沿 (002) 晶面择优取向生长的,薄膜的结晶度很好。

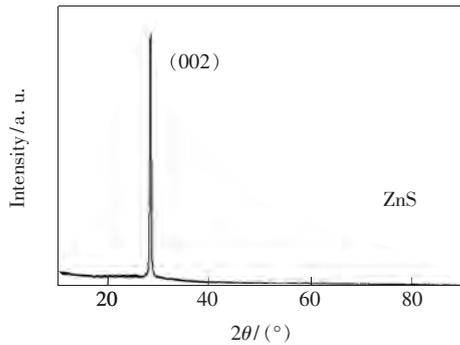


图 8 ZnS 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of ZnS film

图 9 为 ZnS 薄膜的透射谱和 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系曲线图。由图 9 可以看出, ZnS 在可见光范围透过率很高, 满足作为窗口层材料的要求。由透射谱曲线利用包络线算法计算, 可知 ZnS 薄膜厚度约为 626 nm。薄膜的光学带隙为 3.53 eV, 其数值略小于体材料的光学带隙 3.6 eV, 一般认为是生长过程中出现 S 缺陷所导致^[24-25]。

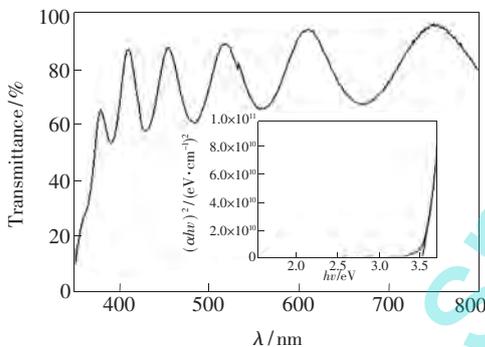


图 9 ZnS 薄膜样品的透射谱和 $(\alpha hv)^2-hv$ 图

Fig. 9 Transmittance spectrum and $(\alpha hv)^2-hv$ for ZnS film

SnS: 5% Cu/ZnS 异质结器件的结构如图 10 所示。其中 SnS: 5% Cu、ZnS 薄膜和 ITO 电极是利用 PLD 制备的, In 电极是由热蒸发制备的。SnS: 5% Cu 薄膜的制备条件为: 温度 300 °C, 激光能量 140 mJ, 激光频率 2 Hz, 沉积时间 60 min。ZnS 薄膜的制备条件为: 温度 400 °C, 激光能量 150 mJ, 激光频率 2 Hz, 沉积时间 60 min, ZnS 薄

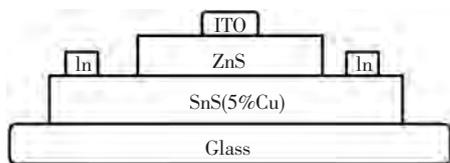


图 10 p-SnS: Cu/n-ZnS 异质结器件结构示意图

Fig. 10 Structure diagram of p-SnS: Cu/n-ZnS heterojunction device

膜厚度约为 250 nm。ITO 电极的制备条件为: 温度为室温, 激光能量 130 mJ, 激光频率 5 Hz, 沉积时间 30 min。In 电极的厚度约为 900 nm。

图 11 是 p-SnS: 5% Cu/n-ZnS 形成的异质结器件的 $I-V$ 特性曲线, 使用 LED 白光作为光源 (0.35 mW/cm^2) 照射。由图 11 可见, 异质结器件在暗态及光照两种条件下均有良好的整流特性, 并具有较弱的光伏特性。

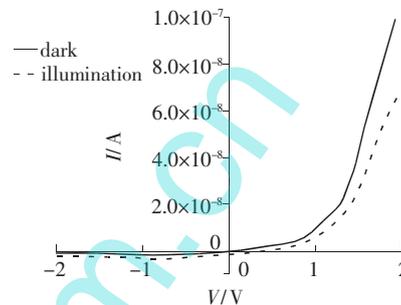


图 11 p-SnS: 5% Cu/n-ZnS 异质结器件的 $I-V$ 特性曲线

Fig. 11 $I-V$ plots of p-SnS: 5% Cu/n-ZnS heterojunction device

图 12 是 p-SnS: 5% Cu/n-ZnS 形成的异质结器件在光照条件下的 $J-V$ 特性曲线。器件面积 S 为 0.4 cm^2 , 器件的开路电压 U_{oc} 为 0.30 V, 短路电流 I_{sc} 为 $1.24 \times 10^{-9} \text{ A}$, 短路电流密度 J_{sc} 为 $3.1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 填充因子 $FF = 25.8\%$ 。器件的短路电流较小, 一方面是由于测试光照强度非常小, 而短路电流与光照强度成线性关系; 另一方面 ZnS 是一种宽带隙半导体材料, 其电阻率较高, 并且所制备 SnS 薄膜的电阻率也较大, 所以器件的串联电阻较大。

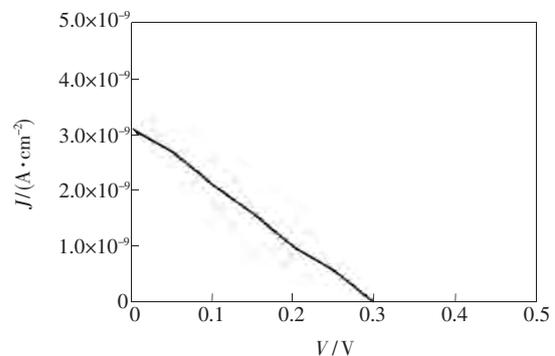


图 12 p-SnS: 5% Cu/n-ZnS 异质结器件的 $J-V$ 特性曲线

Fig. 12 $J-V$ plot of p-SnS: 5% Cu/n-ZnS heterojunction device

4 结 论

利用 PLD 在玻璃衬底上制备了不同 Cu 掺杂量的 SnS 薄膜。所制备的样品均沿着 (111) 晶面

择优取向生长,随着 Cu 掺杂量的增大,样品(111)晶面的衍射峰不断增强,其中 Cu 掺杂量为 10% 的 SnS 薄膜出现了 Cu_2SnS_3 的(131)晶面的衍射峰。Cu 掺杂量为 5% 的 SnS 薄膜在 57.2, 93.7, 224.3 cm^{-1} 处出现与 SnS 薄膜相符的拉曼特征峰。随着 Cu 掺杂量的增加,平均颗粒尺寸逐渐变大。薄膜的吸收系数 α 达到 10^5 cm^{-1} 数量级,Cu 掺杂量为 2.5%、5% 和 7.5% 的样品的吸收系数与未掺杂的 SnS 薄膜相比均有所提高。

Cu 掺杂量为 0%、2.5%、5%、7.5% 和 10% 的样品的直接禁带宽度 E_g 分别为 2.25、2.07、2.23、2.16、2.31 eV。Cu 掺杂样品的电导率均比未掺杂 SnS 薄膜的电导率明显提高,Cu 掺杂量为 5% 的样品的光暗电导率之比达到 2.59。合适的 Cu 掺杂可以有效改善薄膜的电学与光学特性。所制备的 p-SnS:5% Cu/n-ZnS 异质结器件在暗态及光照条件下均有良好的整流特性,并具有较弱的光伏特性。

参 考 文 献:

- [1] Hartman K, Johnson J L, Bertoni M I, et al. SnS thin film by RF sputtering at room temperature [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(21): 7421-7423.
- [2] Miles R W, Ogah O E, Zoppi G, et al. Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(14): 4702-4705.
- [3] Subramanian B, Sanjeeviraja C, Jayachandran M. Cathodic electrodeposition and analysis of SnS films for photoelectrochemical cells [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, 71(1): 40-46.
- [4] Feng J, Honglie S, Chao G, et al. Preparation and properties of SnS films grown by two-stage process [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257(11): 4901-4902.
- [5] Ghosh B, Bhattacharjee R, Banerjee P, et al. Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257(8): 3670-3675.
- [6] Calixto-Rodríguez M, Martínez H, Sánchez-Juárez A, et al. Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2497-2499.
- [7] Avellaneda D, Delgado G, Nair M T S, et al. Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15): 5771-5776.
- [8] 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.
- [9] Yu L, Liang Q, Liu L, et al. Thickness effect on the structure and optical properties of RF magnetron sputtered SnS thin films [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2015, 36(4): 430-435 (in Chinese).
- [10] Ran F Y, Xiao Z W, Hiramatsu H, et al. Growth of high-quality SnS epitaxial film by H_2S flow pulsed laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(7): 072106-1-3.
- [11] Lu P M, Jia H J, Cheng S Y. Optical and electrical properties of SnS: Ag films as solar cell absorbers [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2009, 60: 11-15.
- [12] Botero M, Bartolo P, Calderon C, et al. Study of SnS: Bi thin films prepared by sulfurization [J]. *Photovolt. Special. Conf.*, 2009, 34: 852-856.
- [13] Prasert S, Rupak C, Sang B K, et al. Antimony-doped tin(II) sulfide thin films [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24: 4556-4562.
- [14] Zhang S, Cheng S Y. Thermally evaporated SnS: Cu thin films for solar cells [J]. *Micro Nano Lett.*, 2011, 6(7): 559-562.
- [15] Mathews N R, García C C, Torres I Z. Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of pulse electro-deposited tin sulfide films [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 2013, 16(1): 29-37.
- [16] Chandrasekhar H R, Humphreys R G, Zwick U, et al. Infrared and Raman-spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe [J]. *Phys. Rev.*, 1977, B(15): 2177-2183.
- [17] Nikolic P M, Miljkovic L, Mihajlovic P, et al. Splitting and coupling of lattice modes in layer compound SnS [J]. *Phys. C: Solid State*, 1977, 10(11): L289-L292.

- [18] Chen C C , Qi X D , Chang W C , *et al.* The effects of pulse repetition rate on the structural , optical and electrical properties of CIGS films grown by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.* , 2015 , 351: 772-778.
- [19] Kuranouchi S , Yosbida A. Annealing effects of CuInSe₂ films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films* , 1999 , 343-344: 123-126.
- [20] Banai R E , Lee H , Motyka M A , *et al.* Optical properties of sputtered SnS thin films for photovoltaic absorbers [J]. *Browse J. Mag.* , 2013 , 3(3) : 1084-1089.
- [21] Cheng S Y , Chen Y Q , Huang C C , *et al.* Characterization of SnS films prepared by constant-current electro-deposition [J]. *Thin Solid Films* , 2006 , 500(2) : 96-100.
- [22] Cheng S Y , Conibeer G. Physical properties of very thin SnS films deposited by thermal evaporation [J]. *Thin Solid Films* , 2011 , 520(2) : 837-841.
- [23] Devika M , Reddy K N , Ramesh K , *et al.* Thickness effect on the physical properties of evaporated SnS films [J]. *J. Electrochem. Soc.* , 2007 , 154(2) : H67-H73.
- [24] Nasr B T , Kamoun N , Kanzari M , *et al.* Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition [J]. *Thin Solid Films* , 2006 , 500(1-2) : 4-8.
- [25] Lopez M C , Espinos J P , Martim F , *et al.* Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors [J]. *J. Cryst. Growth* , 2005 , 285(1-2) : 66-75.



刘磊(1990 -) ,男,山东济宁人,硕士研究生 2013 年于辽宁石油化工大学获得学士学位,主要从事半导体薄膜材料与器件的研究。

E-mail: liulei2009shihua@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。

E-mail: liangqi@126.com

www.spmjournal.cn