

Zn 掺杂 Sn₂S₃ 薄膜的特性*

李 云^{1,2}, 李 健^{1,2}, 王 艳¹

(1. 内蒙古大学 物理科学与技术学院, 内蒙古 呼和浩特 010021;

2. 内蒙古自治区高等学校半导体光伏技术重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要: 高纯 Sn 和 S 粉按 1 : 0.41 (质量分数, %) 配比, 均匀掺入 9 (质量分数, %) 的高纯 Zn 粉, 单源共蒸发沉积薄膜后再进行热处理, 得到 Sn₂S₃ : Zn 薄膜。XRD 分析显示, 380℃, 55min 热处理得到简单正交晶系的纯 Sn₂S₃ 薄膜。掺 Zn (9 (质量分数, %)) 的薄膜经 370℃ 热处理 15min 得到的薄膜仍属简单正交晶系。掺 Zn 后 Sn₂S₃ 薄膜的表面均匀和致密性变好, 平均晶粒尺寸从未掺 Zn 时的 35.69nm 增加到 58.80nm。Sn₂S₃ 薄膜的导电类型均为 N 型, 掺 Zn 后薄膜的电阻率为 6.05 × 10¹ (Ω · cm), 比未掺杂时降低 1 个数量级。Sn₂S₃ 薄膜的直接光学带隙为 1.85eV, 本征吸收边为 551nm; Sn₂S₃ : Zn (9%, 质量分数) 薄膜的光学带隙 1.41eV, 本征吸收边 873nm 发生红移, Sn₂S₃ 薄膜的光吸收系数均达到 10⁵ cm⁻¹。

关键词: Sn₂S₃ 薄膜; Zn 掺杂; 单源共蒸发; 热处理; 电、光特性

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号:

1 引言

Sn₂S₃ 是 IV-VI 族化合物半导体^[1], 一般呈 N 型。价廉、原料分布广且环境友好的 Sn₂S₃ 可制作 Sn₂S₃/CdTe、Sn₂S₃/GaSb、Sn₂S₃/AlSb 等异质结^[2]; 检测和产生红外线, 用到近红外探测和光学记录介质^[3]; Sn₂S₃ 和 Sn/S/O 的合金可以制备太阳能电池的缓冲层^[4], 因此作为新型光电功能材料 Sn₂S₃ 具有很好的研究和应用价值。Sn₂S₃ 材料是由混合价的 Sn²⁺、Sn⁴⁺ 与 S 元素构成, 晶格常数 $a = 0.884\text{nm}$, $b = 1.402\text{nm}$, $c = 0.374\text{nm}$ 。最早由 Mootz 和 Coworkers 提出 Sn₂S₃ 晶体结构呈正八面体的无穷双金红石结构^[5], 在 Sn_{II}Sn_{IV}S₃ 正八面体结构中, 1 个 Sn(IV) 原子与 6 个 S 原子结合, 另 1 个 Sn(II) 原子与 3 个 S 原子结合, Sn₂S₃ 的结构与 $m\text{CdCl}_3$ ($m = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$) 同型^[6]。Sn₂S₃ 有很高的各向异性导电性, 其光电特性强烈依赖于它的晶体结构和化学计量比。Sn₂S₃ 薄膜可用喷雾热解^[7]、机械合成^[8]、常压化学气相沉积^[9] 和化学气相传输法^[10] 等制备。国内对 Sn₂S₃ 的研究工作还很少。2009 年内蒙古大学的卢建丽等用热蒸发

制出 Sn₂S₃ 薄膜, 但导电性能较差^[11]; 2011 年内蒙古大学的柴燕华、王艳等对 Sn₂S₃ 薄膜进行 Sb 掺杂, 明显改善 Sn₂S₃ 的光电特性^[12,13]; 同年, 湖南师范大学的彭跃华等用化学气相沉积制出 Sn₂S₃ 一维纳米结构阵列^[14]。

2 实验

本文采用单源共蒸发对 Sn₂S₃ 薄膜进行 Zn 掺杂的研究。Zn 粉 (99.99%) 按 5%、7% 和 9% (质量分数) 与 Sn、S 粉 ($m(\text{Sn}) : m(\text{S}) = 1 : 0.41$) 充分研磨混合, 在载玻片上沉积薄膜, 真空度为 $3.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。因 Sn、S 蒸发温度相差较大, 计算给出 (略) S、Sn 的最大蒸发速率分别为 1.59×10^{19} 和 7.06×10^{18} (个/cm² · s, Pa), 所以需用蒸发电流来控制 S 和 Sn 沉积的量。当蒸发电流为 130A, 时间为 10min 的沉积薄膜, 经适当热处理后可得结晶良好的 Sn₂S₃ 薄膜。

Zn 的最大蒸发速率为 1.97×10^{19} (个/cm² · s, Pa), 其蒸发温度 (485K) 远低于 S (856K) 和 Sn (1179K), Zn 还可升华, 掺 Zn 后沉积薄膜相应减小蒸发电流。

将沉积的薄膜用氮气保护在扩散炉中进行热处理, 温度分别为 330、350、380、400、430、450℃。大量实验显示: 当温度低于 330℃ 时, 薄膜结晶状况都较差; 当温度高于 400 时℃ 就有 SnO₂ 出现, 本实验最有效的热处理条件: 温度为 370~380℃, 时间为 15~55min。

3 结果与讨论

实验给出掺 Zn 量在 5%~7% (质量分数) 时, 都不能改善 Sn₂S₃ 薄膜导电特性, 因此本文只讨论 9 (质量分数, %) 掺 Zn 时 Sn₂S₃ 薄膜的特性。

3.1 Sn₂S₃ 薄膜的 XRD 分析

用 PW1830-X 射线衍射仪进行 Sn₂S₃ 薄膜的结构分析。

图 1(a) 给出温度为 380℃, 不同热处理时间的纯 Sn₂S₃ 薄膜的 XRD 图。热处理前薄膜处于非晶态, 图 1 中未列出。

* 基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (2009MS0109); 内蒙古自治区高等学校科技资助项目 (NJ10017)

收到初稿日期: 2012-05-28

收到修改稿日期: 2012-07-10

通讯作者: 李 健

作者简介: 李 云 (1986-), 男, 内蒙古锡林郭勒盟人, 在读硕士, 师承李健教授, 从事薄膜太阳能电池材料的研究。

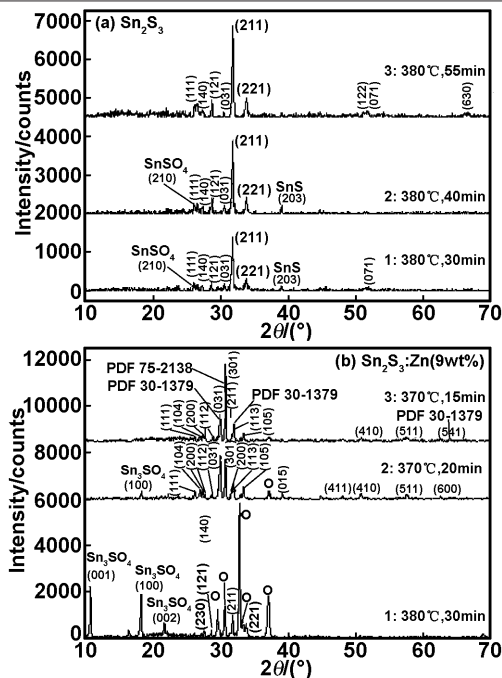
图1 Sn_2S_3 薄膜 XRD 图Fig 1 The XRD patterns of Sn_2S_3 thin films

图1(a)中曲线1、2分别是经30和40min热处理后薄膜出现 Sn_2S_3 的衍射峰,如表1所示。

表1 Sn_2S_3 的衍射峰(PDF卡72-0031)Table 1 The diffraction peaks of Sn_2S_3

$2\theta(^{\circ})$	26.700	27.463	28.786	30.682	31.969	33.947	52.009
晶向	(111)	(140)	(121)	(031)	(211)	(221)	(071)

薄膜在26.245、39.109°还出现 SnSO_4 (210)及 SnS (203)的衍射峰,此时薄膜处于混合态相。

图1(a)中曲线3表示热处理55min得到的薄膜结晶状态良好,在51.449、66.314°新出现 Sn_2S_3 (122)、(630)的衍射峰, SnSO_4 及 SnS 衍射峰消失,形成单一相正交晶系的 Sn_2S_3 薄膜。

图1(b)为 $\text{Sn}_2\text{S}_3:\text{Zn}$ (9%(质量分数))薄膜的XRD图。掺Zn后使 Sn_2S_3 晶格发生畸变,产生空位或其他缺陷容易吸附氧,因此掺Zn后需适当降低热处理温度。

图1(b)中曲线1、2表明380°C,30min和370°C,20min热处理的薄膜仍有 Sn_3O_4 的相,还出现卡27-0899(晶向未定) Sn_2S_3 较强的峰(图1(b)中用O表示)。图1(b)中曲线3表示370°C处理15min后,可得到单一相的 $\text{Sn}_2\text{S}_3:\text{Zn}$ (9%(质量分数))薄膜。此时 Sn_2S_3 薄膜的衍射峰从PDF卡72-0031转为75-2138和30-1379两种结构(数据见表2所示)。

表3列出 Sn_2S_3 薄膜对应的3种标准粉末的PDF卡的数据。从表3可知薄膜中对应75-2138卡的部分晶粒、晶格常数及晶胞体积都比未掺Zn时的大,晶胞体积从465.6nm³增到466.9nm³,因Zn的线膨胀系

数是36(10⁻⁶/K)远大于Sn的2(10⁻⁶/K),Zn进入晶格中无论是替位或间隙都使 Sn_2S_3 晶格膨胀,晶胞体积变大表明Zn进入晶格。薄膜中对应于卡30-1379的晶粒,晶格常数b变大,a、c减小,但晶胞体积不变,可能是掺Zn不均匀造成的。当部分Zn进入属于卡75-2138的晶粒使晶胞膨胀,挤压周围的晶胞使之发生畸变引起晶格常数b变大,a、c减小。

表2 两种 Sn_2S_3 标准粉末的PDF卡数据Table 2 Standard powder PDF card of Sn_2S_3

卡号	晶向	26.341	27.070	27.499	28.943	30.843
75-2138	$2\theta(^{\circ})$	(111)	(104)	(203)	(112)	(301)
	晶向	(211)	(105)	(410)	(511)	
	$2\theta(^{\circ})$	31.802	33.504	50.945	57.709	
30-1379	$2\theta(^{\circ})$	30.046	32.059	64.050		
	晶向	(031)	(113)	(541)		
	$2\theta(^{\circ})$					

表3 Sn_2S_3 的3种标准粉末的PDF卡数据Table 3 Standard powder PDF card of Sn_2S_3

标准粉末 PDF卡	空间群	晶格常数(nm)			晶胞体积 (nm ³)
		a	b	c	
72-0031	pnam(62)	8.864	14.020	3.747	465.6
75-2138	pnma(62)	8.878	3.751	14.020	466.9
30-1379	pmnb(62)	8.840	14.120	3.730	465.6

谢乐公式如式(1)所示:

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

K取0.89; $\lambda=0.154\text{nm}$ (Cu靶),计算出薄膜平均晶粒尺寸, Sn_2S_3 为35.69nm; $\text{Sn}_2\text{S}_3:\text{Zn}$ (9%(质量分数))为58.80nm。

$\text{Sn}_2\text{S}_3:\text{Zn}$ (9%(质量分数))的晶粒尺寸明显大于纯 Sn_2S_3 ,是由于Zn的进入引起晶格畸变,改变了晶粒生长速率。从电荷平衡理论来看,Zn²⁺取代Sn⁴⁺,较大电价差异造成电荷不平衡,为保持平衡晶格中必然产生一定量的空位,为 Sn_2S_3 晶格中离子的重新排列提供空间和位置,这就相当于减小了晶粒长大需要克服的临界活化能,提高了晶粒的生长速率。

另外,薄膜中存在缺陷使元素的扩散系数增大,造成薄膜微观结构的不稳定,而较高的热处理温度使原子得到较高能量扩散加快,粒子充分扩散迁移可消除部分晶界和缺陷产生的应力,促使薄膜结晶状况变好,形成较大面积的稳定多晶薄膜,晶粒变大^[15]。

3.2 Sn_2S_3 薄膜的表面形貌及体相化学组分

用S-3400扫描电子显微镜(含能谱分析仪)、CSPM-5500原子力显微镜、ET3000-手动轮廓仪对薄膜进行表面形貌、体内成分、膜厚分析。

图2是 Sn_2S_3 的原子力显微镜(AFM)和扫描电镜(SEM)图。

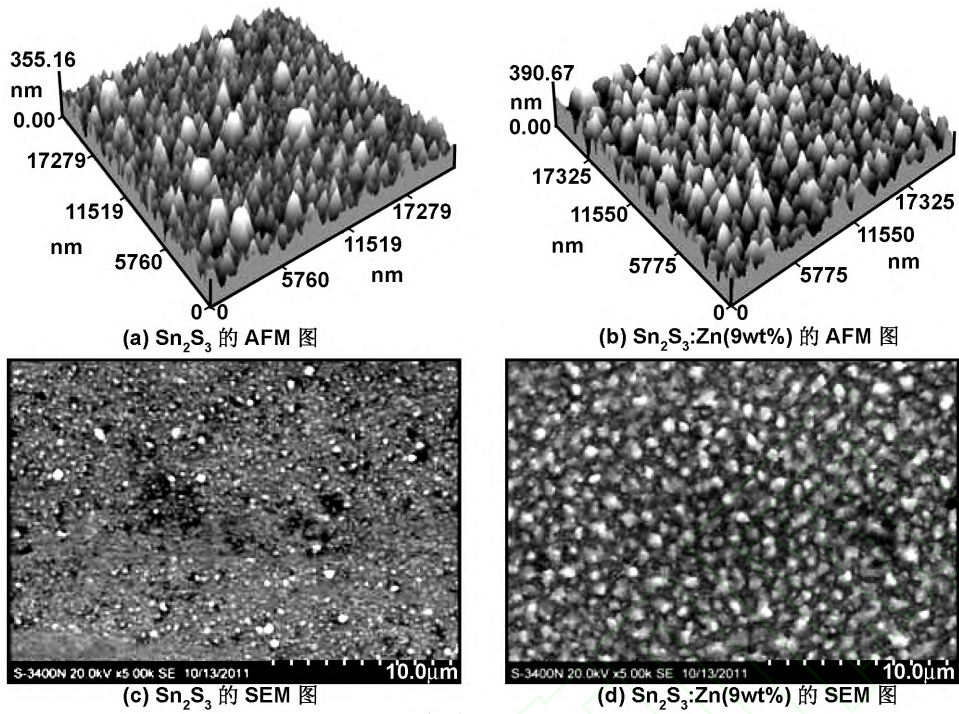
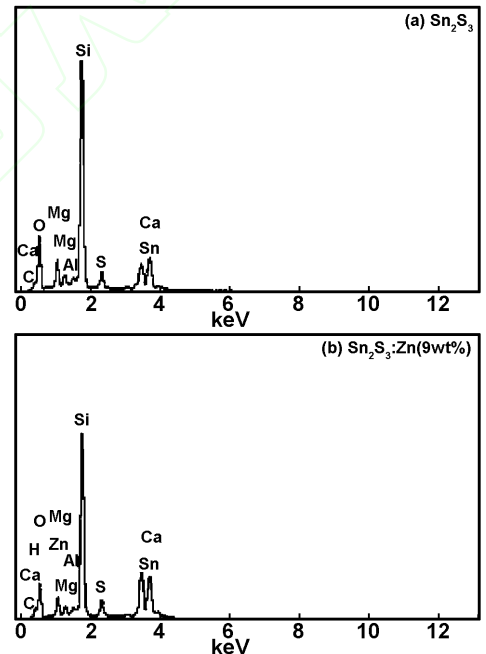
图 2 Sn_2S_3 薄膜的 AFM 和 SEM 图Fig 2 The AFM and SEM micrographs of Sn_2S_3 thin films

图 2(a)、(c) 给出的纯 Sn_2S_3 的 AFM 和 SEM 图都显示出薄膜表面较平整均匀呈颗粒状, 局部有团聚。图 2(b)、(d) 是 $\text{Sn}_2\text{S}_3 : \text{Zn}$ (9% (质量分数)) 的 AFM 和 SEM 图, 看到薄膜表面颗粒大小明显变得均匀致密, 这是因为 Zn 融于 Sn 中, Zn 较高的蒸发速率增大了 Sn 的蒸发速率, 使晶粒生长速率变大, 薄膜整体变得致密均匀。用手动轮廓仪测试, 纯 Sn_2S_3 薄膜的表面平均粗糙度 $R_a = 0.041$, 厚度为 265 nm; 掺 Zn 后薄膜的表面平均粗糙度 $R_a = 0.05$, 厚度为 346 nm。

图 3 给出了 Sn_2S_3 的体相能谱分析。薄膜中除有 Sn、S 外还有来自玻璃衬底的 Ca、Na、Si、O 等。消去其它成分影响, 算出 Sn、S 的原子质量百分含量分别为 81.97% 和 S = 18.03%; Sn_2S_3 薄膜的 Sn 与 S 原子摩尔百分比为 1:0.81, S 损失较多; 而 $\text{Sn}_2\text{S}_3 : \text{Zn}$ (9% (质量分数)) 薄膜的 Sn 与 S 化学计量比为 1:0.41, S 元素损失增大。造成 S 损失较多的原因是单质 S 的结合能与化合物中的 S 原子相比要低得多, 高温热处理会使部分尚未结晶的单质 S 原子获得能量从薄膜中挥发。

通过计算得出, $\text{Sn}_2\text{S}_3 : \text{Zn}$ (9% (质量分数)) 薄膜中, Sn、S 和 Zn 元素的原子质量百分含量分别为 87.97% 和 9.70%, Zn = 2.33%。实际掺入的 Zn 只有 2.33%, 与预期的 9% 相差较大。主要是因为 Zn 的蒸发温度远低于 Sn 和 S, 随电流增大 Zn 迅速蒸发, 导致实际到达衬底的 Zn 含量较少, 热处理时 Zn 升华也会造成部分 Zn 流失。

图 3 Sn_2S_3 薄膜的能谱图Fig 3 The Energy-spectra of Sn_2S_3 thin films

3.3 Sn_2S_3 薄膜的电学特性

分别用 ESCORT-3155A 台式多用表和 TD-3000 半导体导电类型测试仪测试薄膜的电阻率和导电类型。测试给出 Sn_2S_3 的导电类型均为 N 型, 与文献 [16] 吻合。

因为 Sn_2S_3 中 Sn 是以 Sn^{2+} (半径为 0.122 nm)、 Sn^{4+} (半径为 0.071 nm) 混合存在。Zn 进入晶格若以间隙式存在, 将提供 2 个价电子起施主作用, 薄膜呈 N 型。若 Zn 是替位式, Zn^{2+} 替位 Sn^{4+} 将俘获电子起受主作用, 薄膜应显 P 型, 但若 Zn^{2+} 替位 Sn^{2+} , 则导电

类型不会改变。因为 Zn^{2+} 与 Sn^{2+} 半径相差较大, Zn^{2+} 替代 Sn^{2+} 时二者错配度为 39.34%, 所以 Zn^{2+} 替代 Sn^{2+} 可能性很小。测试可知掺 Zn 后薄膜仍为 N 型, 可推断 Zn^{2+} 应以间隙和替位式杂质共存。 Sn_2S_3 薄膜的电阻率如表 4 所示。

表 4 Sn_2S_3 薄膜的电阻率

Table 4 The resistivity of Sn_2S_3 thin films

样品	膜厚 b (μm)	长度 l (μm)	宽度 a (μm)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot cm$)
Sn_2S_3	2.65×10^{-5}	2.1	1.8	5.45×10^2
$Sn_2S_3 : Zn(9wt\%)$	3.46×10^{-5}	1.8	1.5	6.05×10^1

从表 4 可知, $Sn_2S_3 : Zn(9\%$ (质量分数)) 薄膜的电阻率为 $6.05 \times 10^1 (\Omega \cdot cm)$, 比纯 Sn_2S_3 薄膜降低 1 个数量级。因为掺 Zn 后薄膜的晶粒尺寸增大, 消除部分晶界, 对载流子散射减弱, 寿命增大, 所以电阻率降低。

掺入的 Zn 可能是替位和间隙式同时起作用, 若替位 Zn 数量 $>$ 间隙 Zn, 则薄膜的电阻率要变大; 若间隙 Zn 数量 $>$ 替位 Zn, 则电阻率会变小。由此可认为, 薄膜中间隙 Zn 数量要多于替位 Zn。

3.4 Sn_2S_3 薄膜的光学特性

若薄膜厚度为 d , 其光透系数 T 可近似用式(2)表示为:

$$T = \frac{I_x}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2)$$

其中, I_x 为透射光强度; I_0 为入射光强度; R 为反射系数; α 为光吸收系数; d 为膜厚。

在一定波长入射光下, α 与 T 及 d 的关系用式(3)表示为:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

α 与带隙 E_g 、入射光子能量 $h\nu$ 的关系用式(4)表示为:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

一般 A 取 2×10^4 ; 材料为直接带隙时 n 取 $1/2$, 间接带隙时则取 2。

实验用 U-1901 紫外-可见分光光度计对薄膜进行光透率测试(入射光子波长为 $300 \sim 900nm$), 再根据 Tauc 方法(外推法)^[17] 通过线性拟合 $(ah\nu)^2 \rightarrow h\nu$ (直接带隙) 或 $(ah\nu) \frac{1}{2} \rightarrow h\nu$ (间接带隙) 外推到曲线上的 $\alpha = 0$ 点, 得到薄膜的光学带隙 E_g 。

图 4 给出 Sn_2S_3 薄膜的光学特性, 其中, 曲线 1 为未掺 Zn 的薄膜的光学特性, 曲线 2 为 $Sn_2S_3 : Zn(9\%$ (质量分数)) 的光学特性。图 4(a)、(b) 分别对应上述两种薄膜的光吸收曲线, 图 4(c)、(d) 分别对应其光学带隙。

在 $300 \sim 500nm$ 区域, 两种薄膜的光透率基本为零, 绝大部分光被吸收; 随波长增大到 $550nm$ 时, 薄膜

的透射率逐渐增大。 Sn_2S_3 薄膜的吸收边约在 $551nm$ ($h\nu_0 = 2.25eV$), 薄膜的光吸收系数 α 迅速增至 $10^5 cm^{-1}$ 。

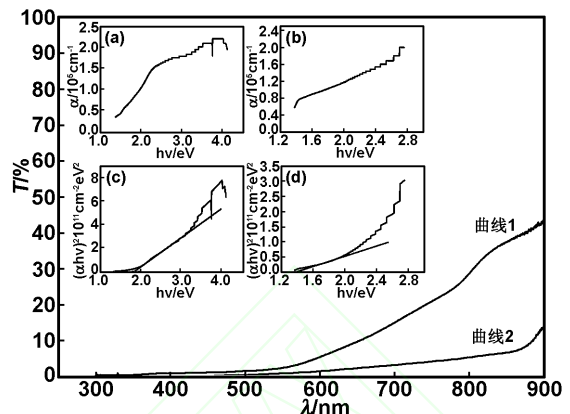


图 4 Sn_2S_3 薄膜的光学特性

Fig 4 The optical characteristic curves of Sn_2S_3 thin films

Sn_2S_3 薄膜的 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 曲线在较高光子能量区 $(ah\nu)^2$ 呈线性陡峭上升, 反映出薄膜的本征吸收是电子的直接跃迁不含声子过程, 所以薄膜属直接禁带。用外推法得到 Sn_2S_3 薄膜的光学带隙为 $1.85eV$ 。

同样 $Sn_2S_3 : Zn(9\%$ (质量分数)) 薄膜在波长 $> 550nm$, 随波长增大, 薄膜透射略有增加, 薄膜中被吸收的光子减少使薄膜透射率增大, 到 $900nm$ 时光透率增加到 17% , 与未掺杂相比薄膜的光透射率明显下降, 表明掺 Zn 后可以在一定程度上增加薄膜对光的吸收。

与未掺 Zn 时相比, 薄膜的吸收边约在 $873nm$ ($h\nu_0 = 1.42eV$) 明显发生红移。吸收边的红移与薄膜生长质量及掺 Zn 有关, 热处理使薄膜中的孔隙减小, 晶粒长大, 晶格的网络无序度下降, 薄膜的内应力减小。另外因为掺 Zn 的薄膜较厚为 $346nm$ (纯 Sn_2S_3 为 $265nm$), 折射率变小会增强光吸收; 表面粗糙度从 $43nm$ 增加到 $50nm$, 导致光的散射, 增加了薄膜的表面积和界面态。掺 Zn 薄膜的元素化学计量比偏离增大、元素组分均匀性变差, 也会引起薄膜的光学性能变差, 吸收系数变小。

$Sn_2S_3 : Zn(9\%$ (质量分数)) 薄膜的直接光学带隙为 $1.41eV$, 掺 Zn 后薄膜的光吸收增加所以带隙相对变窄。

4 结论

用掺 $m(Sn) : m(S) = 1 : 0.41$ 及 9% (质量分数) 掺 Zn 的混合粉末单蒸发源沉积的薄膜, 经 $380^\circ C$, $55min$ 热处理得到 Sn_2S_3 薄膜; $370^\circ C$, $15min$ 热处理得到的 $Sn_2S_3 : Zn(9\%$ (质量分数)) 薄膜结构发生微变, 是因为掺 Zn 引起晶格畸变。 Zn^{2+} 以间隙和替位式杂质的形式共存, 掺 Zn 不影响薄膜的导电类型(仍为 N 型)。EDS 分析得出大量 Zn 挥发, 仅有 2.33%

的 Zn 掺进。制备的 Sn₂S₃:Zn(9%(质量分数))薄膜具有良好的光电特性,掺 Zn 使薄膜表面变得致密均匀,电学特性得到较明显改善;Sn₂S₃:Zn(9%(质量分数))薄膜的光学带隙为 1.41eV,光吸收系数达到 10⁵cm⁻¹ 量级。

参考文献:

[1] Kneip R, Mootz D, Severin U, et al. Structure of Tin (II) Tin(IV) trisulphide a redetermination [J]. Acta crystallogr Sect B, 1982, 32: 2022-2023.

[2] Ben H S H, Bouzouita H, Rezig B. Preparation and characterization of tin sulphide thin films by a spray pyrolysis technique[J]. Thin Solid Films, 2005, (480-481): 439-442.

[3] López S, Granados S, Ortíz A. Spray pyrolysis deposition of Sn₂S₃ thin films [J]. Semicond Sci Technol, 1996, 11(3): 433-436.

[4] Ogah O E, Zoppi G, Forbes I, et al. Properties of Thin Films of Tin Sulphide Produced Using the Thermal Evaporation Method[C]. Valencia; 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008. 1-5.

[5] Jiang T, Ozin G A. New directions in tin sulfide materials chemistry [J]. Mater Chem, 1998, 8(5): 1099-1108.

[6] Mootz D, Puhl H. Die kristallstruktur von Sn₂S₃ [J]. Acta Crystallographica, 1967, 23: 471-476.

[7] Yu K M, Walukiewicz W, Wu J, et al. Diluted II-VI oxide semiconductors with multiple band gaps[J]. Phys Rev Letters, 2003, 91(24): 6403-6407.

[8] Balaz P, Ohtani T, Bastl Z, et al. Properties and reactivity of mechanochemically synthesized tin sulfides [J]. Solid State Chemistry, 1999, 144: 1-7.

[9] Price I S, Parkin I P, Hardy A M E, et al. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on glass [J]. Chem Mater, 1999, 11: 1792-1799.

[10] Cruz M, Morales J, Espinos J P, et al. XRD, XPS and 119 Sn NMR study of tin sulfides obtained by using chemical vapor transport methods[J]. Solid State Chemistry, 2003, 175: 359-365.

[11] 卢建丽, 李 健, 白海平. Sn₂S₃ 薄膜制备及结构与光学特性[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(2): 130-140.

[12] 柴燕华, 李 健, 卢建丽. Sb 掺杂 Sn₂S₃ 薄膜的表征及电学特性[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(1): 89-94.

[13] 王 艳, 李 健, 卢建丽. Sb 掺杂 Sn₂S₃ 薄膜的制备及光学特性[J]. 功能材料, 2011, 42(增 2): 320-324.

[14] 彭跃华, 周海青. 化学气相沉积法制备 Sn₂S₃ 一维纳米结构阵列[J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1249-1253.

[15] Senda T, Richard C. Bradt grain growth in sintered ZnO and ZnO- Bi₂O₃ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(1): 106-114.

[16] Sanchez J A, Ortíz A. Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition[J]. Semicond Sci Technol, 2002, 17: 931-937.

[17] Tauc G J R, Ancu A V. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Phys Stat Solid, 1966, 15(2): 62.

Properties of Zn-doped Sn₂S₃ thin films

LI Yun^{1,2}, LI Jian^{1,2}, WANG Yan¹

(1. School of Physical Science and Technology, Inner Mongol University, Hohhot 010021, China;

2. Key Laboratory of Semiconductor Photovoltaic Technology for Colleges of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010021, China)

Abstract: Pure Sn and S power were mixed with ratio of $m(\text{Sn}) : m(\text{S}) = 1 : 0.41(\text{wt}\%)$. Then 9wt% Zn power was added and single source co-evaporation was utilized to prepare Sn₂S₃:Zn thin films. The XRD results showed that after 55min heat-treatment, undoped Sn₂S₃ films, with simple orthorhombic polycrystalline, was obtained. Films, with Zn (9wt%) doped, still showed simple orthorhombic polycrystalline after 15min heat-treatment. The doping increased the surface uniformity and compactness. Average grain size increased from 35.69nm (undoped) to 58.80nm (doped). Doped films showed N type behavior. The resistance rate of Zn(9wt%) doped films decreased 1 magnitude order, which was $6.05 \times 10^1 (\Omega \text{ cm})$. Direct optical band gap of Sn₂S₃ film was 1.85eV. The absorption edge was 551nm; After doping Zn (9wt%), the band gap narrowed to 1.41eV. The absorption edge was 873nm and showed red shift. The absorption coefficient was 10⁵cm⁻¹.

Key words: Sn₂S₃ thin film; Zn-doped; single source co-evaporation; heat-treatment; electrical and optical properties