

УДК 538.975+539.23

КП

№ держреєстрації № 0116U006813

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет (СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2; тел. (0542) 39-23-72, факс (0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

д-р фіз.-мат. наук, професор

_____ А.М. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Створення та оптимізація властивостей фоточутливих елементів на основі плівок сульфідів (оксидів) олова та цинку (SnS_2/SnS , $\text{ZnO(S)}/\text{SnS}$)

КОМПЛЕКСНИЙ АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК СУЛЬФІДІВ (ОКСИДІВ) ОЛОВА ТА ЦИНКУ (SnS_2 , SnS , ZnO(S) , Zn(Mg)O).

(проміжний)

Начальник НДЧ

к. ф.–м. н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

к. ф.–м. н.,

В.В. Косяк

2017

Рукопис закінчено 25 грудня 2017 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,
протокол від 29. 11.2017 № 2

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: кандидат фіз.–мат. наук, (2017.12.25)	В.В. Косяк Вступ, висновки, Розділи 2, 3
С.н.с канд. фіз.–мат. наук (2017.12.25)	М.М. Колесник Висновки, Розділи 1, 3, 4
С.н.с. канд. фіз.–мат. наук (2017.12.25)	В.М. Латишев Розділ 4
М.н.с. (2017.12.25)	Я.В. Знаменщиков Розділи 1, 3,4
М.н.с аспірант (2017.12.25)	А.А. Возний, Висновки Розділи 2, 3, 4
Лаборант студент (2017.12.25)	А.І. Фролов підрозділи 2.2, 3.2, оформлення
Лаборант студент (2017.12.25)	О.О. Подопригора підрозділи 2.4, 3.4, оформлення

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 62 стор., 21 рис., 2 табл., 90 літературних джерел.

ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ГЕТЕРОПЕРІХІД, ЛАЗЕРНЕ ОПРОМІНЕННЯ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПЛІВКИ, СПОЛУКИ A_4B_6 , SnS_2 , SnS , СТРУКТУРА, ТЕРМІЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ, ТЕРМІЧНИЙ ВІДПАЛ,

Об'єкт досліджень: структурні, оптичні, електрофізичні властивості плівок сульфїду олова та гетеропереходів на їх основі до та після їх ростової обробки.

Предмет досліджень: вплив фізико-технологічних умов отримання та післяростової обробки на структурні, оптичні, електрофізичні властивості плівок сульфїду олова та гетеропереходів на їх основі.

Мета роботи: встановлення кореляції між структурно-фазовим станом плівок та їх оптичними та електрофізичними властивостями. Дослідження можливості покращення властивостей тонких шарів за допомогою післяростового термічного та лазерного відпалів. Отримання тонкоплівкових сонячних елементів на основі гетеропереходу p-SnS/n-CdS методом випаровування в КЗО та визначення основних робочих параметрів фотоелектронного перетворювача, дослідження структури і фазового складу функціональних шарів, що входять до його складу.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
1 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	8
1.1 Одержання плівок Sn_xS_y та гетеропереходів методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі та їх після ростова обробка.....	8
1.2 Методи досліджень властивостей плівок	9
1.3 Методика досліджень характеристик СЕ на основі гетеропереходів.....	11
2 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК SnS_2 ТА ВПЛИВ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ	12
2.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок SnS_2 до та після відпалу	12
2.2 Структурні дослідження.....	14
2.3 Дослідження раманівських спектрів	16
2.4 Дослідження оптичних властивостей	17
2.5 Електричні властивості.....	22
2.6 Фоточутливі гетероперехідні структури на основі трансформованих плівок SnS	23
3 ЛАЗЕРНИЙ ІНДУКОВАНИЙ ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД SnS_2 - SnS ТА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ У ТОНКІЙ ПЛІВЦІ SnS_2	25
3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад.....	25
3.2 Дослідження структури	30

	5
3.3 Раманівське дослідження	32
3.4 Оптичні властивості	39
3.5 Електричні властивості	43
4 ФОТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ ГЕТЕРОСТРУКТУР SnS/CdS	46
4.1 Рентгеноструктурні дослідження	46
4.2 Дослідження раманівських спектрів	48
4.2 Електричні дослідження	49
ВИСНОВКИ	51
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	53

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

SEM – скануючи електронна мікроскопія

AFM – атомно-силова мікроскопія

EDS – енергодисперсійний аналіз

ЗЗ – заборонена зона

СЕ – сонячний елемент

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ГП – гетероперехід

ІЧ – інфрачервоний

ВСТУП

Бінарна система Sn_xS_y має значний потенціал, оскільки може слугувати потенційним кандидатом для створення цілої низки оптоелектронних пристроїв, таких як фотоприймачі, сонячні елементи, тонкоплівкові транзистори та ін. [1-3].

Зокрема ширина ЗЗ сполуки SnS ($E_g = 1,3$ eV) є близькою до оптимальної для ефективного перетворення сонячної енергії, одночасно сполука не містить рідкісних та екологічно небезпечних металів, які входять до складу традиційних поглинаючих шарів $\text{CE} - \text{CdTe}$ та CIGS .

Оптична ширина ЗЗ дисульфиду олова (SnS_2) змінюється в діапазоні $E_g = 2,12-2,44$ eV в залежності від методу отримання матеріалу [4-8]. Матеріал має n -тип провідності, великий коефіцієнт поглинання світла $>10^4 \text{cm}^{-1}$ [7] та досить високу рухливість носіїв заряду $\mu_n=18,3-230 \text{ cm}^2/\text{V s}$ [4, 5, 9, 10]. Ці характеристики роблять його перспективним для використання у сенсорній техніці та тонкоплівкових сонячних технологіях. SnS_2 може розглядатися як альтернативний матеріал для заміни традиційного віконного шару CdS . Крім цього сполука не токсична, її елементи (Sn та S) дешеві та широко поширені у природі.

Актуальність теми. На даний момент не існує чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки плівок сполук сульфідів олова на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості. Саме це суттєво уповільнює розробку ефективних фоточутливих приладів мікроелектроніки виготовлених з використанням даних сполук та пояснює порівняно низьку ефективність сонячних перетворювачів їх на основі. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки плівок надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду та покращить електричні характеристики шарів.

1 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

1.1 Одержання плівок Sn_xS_y та гетеропереходів методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі та їх після ростова обробка

Напівпровідникові шари SnS , SnS_2 , CdS отримувались з використанням установки ВУП-5М при тиску залишкових газів в вакуумній камері не більше ніж 5×10^{-3} Па на скляних підкладках з нанесеним струмопровідним шаром $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} - (\text{SnO}_2)_{0,1}$ (ІТО). Підкладки перед осадженням плівок попередньо очищувалися за допомогою ізопропілового спирту в ультразвуковій ванні. Плівки CdS для віконного шару СЕ були отримані випаруванням в КЗО шихти напівпровідникової чистоти. Випаровування проводилось при температурі $T_e = 700$ °С. Температура конденсації складала $T_s = 450$ °С. Час нанесення шарів становив $t = 3$ хв. Більш докладно методика отримання напівпровідникових шарів описана в [11]. Відпал зразків проводився у вакуумі при температурах 300, 400, 500 та 600 °С протягом 30, 60 та 90 хв для кожної з температур. Вакуум під час термічної обробки зразків становив 10^{-4} Па. Для зручності ми призначили короткі імена для зразків, що містять відповідні умови відпалу. Наприклад, S300-30 означає, що зразок було відпалено при 300° С протягом 30 хв.

Лазерне опромінення зразків SnS_2 проводилось на повітрі з використанням другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda=532$ нм). Опромінення зразків здійснювалось за допомогою лазерного випромінювання з різною інтенсивністю ($I_1 = 8,5$ МВт/см² та $I_2 = 11,5$ МВт/см²). Сканування поверхні зразка проводиться при постійній швидкості $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с сфокусованим лазерним пучком (діаметр плями $1,5 \cdot 10^{-3}$ та $1,5 \cdot 10^{-3}$ м для інтенсивності I_1 і I_2 , відповідно) та часом імпульсу 4 нс [12].

Для отримання гетеропереходу на підкладку з попередньо нанесеним шаром CdS у подальшому був осаджені плівки сульфїду (дисульфїду) олова при температурі випаровування $T_e = 725$ °С та температурі конденсації $T_s = 250$ °С. В якості вихідного матеріалу використовувалась стехіометрична шихта SnS або SnS_2 . Осадження проводилось протягом $t = 2$ хв. Після цього на поверхню SnS

(SnS₂) методом відкритого термічного випаровування у вакуумі наносились струмознімальні олов'яні або алюмінієві контакти.

1.2 Методи досліджень властивостей плівок

Морфологія поверхні плівок вивчалися за допомогою автоемісійного скануючого електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM 650. Товщини шарів були визначені з мікрофотографії сколу зразка. Для дослідження хімічного складу плівок були використані наступні параметри: прискорююча напруга – 15 кВ, дозвіл детектора – 125,4 еВ, робоча відстань – 7 мм та розмір плями – 5,5. Розрахунок концентрації при цьому проводився не менше ніж у десяти точках на поверхні зразка та на його зрізі з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)} \quad (1.1)$$

де A_i - атомна вага i -го елемента ($A_S = 23,066$; $A_{Sn} = 118,71$), C_i - атомні та масові концентрації i -го елемента. Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалося відношення C_S/C_{Sn} .

Дослідження поверхні не відпалених і відпалених плівок проводилися за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-MDT (AFM). Всі вимірювання проводилися в режимі напівконтакту. Проаналізовано середньоквадратичну шорсткість поверхні (RMS) зразків.

Фазовий аналіз напівпровідникових плівок проводився з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultim+ при $K\alpha$ -випромінюванні мідного анода. Рентгенівський пучок фокусувався методом за Бреггом-Брентано. Дифрактограми одержували в діапазоні Бреггівських кутів 2θ від 10° до 80° .

Ідентифікація фазового складу проводилась співставленням міжплощинних відстаней та інтенсивності ліній на дифрактограмах від досліджених зразків та еталону JCPDS.

Раманівські спектри знімались за допомогою мікро-раманівського спектрометра Renishaw InVia90V727 при кімнатній температурі. Вимірювання спектрів для CdS та SnS проводилось в частотному інтервалі 80-2000 см^{-1} . В якості джерела монохроматичного збуджуючого світла використовувався аргонний зелений ($\lambda = 514$ нм) лазер. Фіксація сигналів проводилась за допомогою ПЗЗ-камери. Калібровка приладу проводилась за лінією 520 см^{-1} кремнієвого еталону. Енергія збудження та час експозиції при вимірюванні встановлювались таким чином, щоб можна було отримати достатній сигнал, при цьому не пошкодивши зразок.

Спектри оптичного пропускання та відбивання знімались на спектрофотометрі Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжин хвиль $\lambda = (300-1500)$ нм. Коефіцієнт поглинання (α) визначали з спектра пропускання (T) та відбивання (R) за наступним співвідношенням, наведеним у [31]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right) \quad (1.2)$$

де d - товщина плівки.

Вимірювання темної та світлової ВАХ структур сендвіча ITO/Sn_xS_y/Sn (Al) проводили за допомогою піко-амперметра Keithley M 6487.

1.3 Методика досліджень характеристик СЕ на основі гетеропереходів

Для визначення основних робочих характеристик СЕ (напруги холостого ходу V_{oc} , густини струму короткого замикання J_{sc} , фактору заповнення вольт-амперної характеристики (FF) і коефіцієнту корисної дії η) були зняті його темнові та світлові ВАХ. Дослідження проводились при кімнатній температурі.

При вимірюванні світлових ВАХ використовувався симулятор сонячного світла. Використання світлодіодного симулятора з різними світлодіодами дозволило створити світловий потік з параметрами та спектром, аналогічними сонячному випромінюванню у наземних умовах.

З вихідних ВАХ було визначено напругу холостого ходу V_{oc} та струм короткого замикання I_{sc} .

Фактор заповнення ВАХ розраховувався за наступним співвідношенням

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.3) \square$$

де P_{\max} – максимальна потужність СЕ.

I_{sc} розраховували, використовуючи наступний вираз:

$$J_{sc} = I_{sc} / S, \quad (1.4)$$

де S – площа контакту

Ефективність ФЕП визначалася з використанням відомого виразу

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (1.5)$$

де P_{in} – потужність світлового потоку при освітленні СЕ, яка складала = 100 мВт/см².

2 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК SnS_2 ТА ВПЛИВ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

2.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок SnS_2 до та після відпалу

Отримані плівки були жовтого кольору, що є характерним для матеріалу SnS_2 [13]. Відпал зразків призводить до зміни кольору плівок. Наприклад, зразок SnS_2 S400-90 (SnS_2 , відпалений при проміжній температурі) мав темно-коричневий колір, а зразки S500-30, S500-60 та S500-90 (відпалені при більш високій температурі) були чорними, що характерно для сполук SnS [13]. Подальше підвищення температури відпалу до 600°C (зразок S600-30) призводить до випаровування тонкої плівки з субстрату навіть протягом 30 хвилин відпалу [14].

Зображення СЕМ та АФМ отриманих зразків наведені на рисунку 2.1. Як впливає з рисунку 2.1 (а-в), не відпалена плівка складається з пластинчастих зерен із середнім розміром 2 мкм. Товщина зерен менше 100 нм. Відпал плівок SnS_2 при 300°C (S300-30, S300-60 та S300-90), а також відпал при 400°C (S400-30 та S400-60) не призводить до будь-яких змін морфології поверхні. Проте зразок S400-90 показує на поверхні плівки ледь помітні нанопори. Подальше підвищення температури відпалу до 500°C (S500-30, S500-60 та S500-90) призводить до утворення чіткої нанопористої структури. (рис. 1г), хоча форма і розмір зерен після відпалу не змінився. Поперечні перерізи невідпаленого зразка та зразка після відпалу S500-90 (рис. 2.1б, д) показують, що кристали орієнтовані перпендикулярно до підкладки. Така орієнтація необхідна для розробки ефективних тонкоплівкових сонячних елементів, оскільки стовпчаста структура поглинаючого шару сприятливо зменшує міжзернову рекомбінацію в процесі транспортування носіїв [15]. Товщина плівок становить близько 4 мкм. Поперечний переріз зразка S500-90 (рис. 1д) показує нанопористу структуру по всій глибині плівки. Це може бути пов'язано з випарюванням сірки під час процесу відпалу [16].

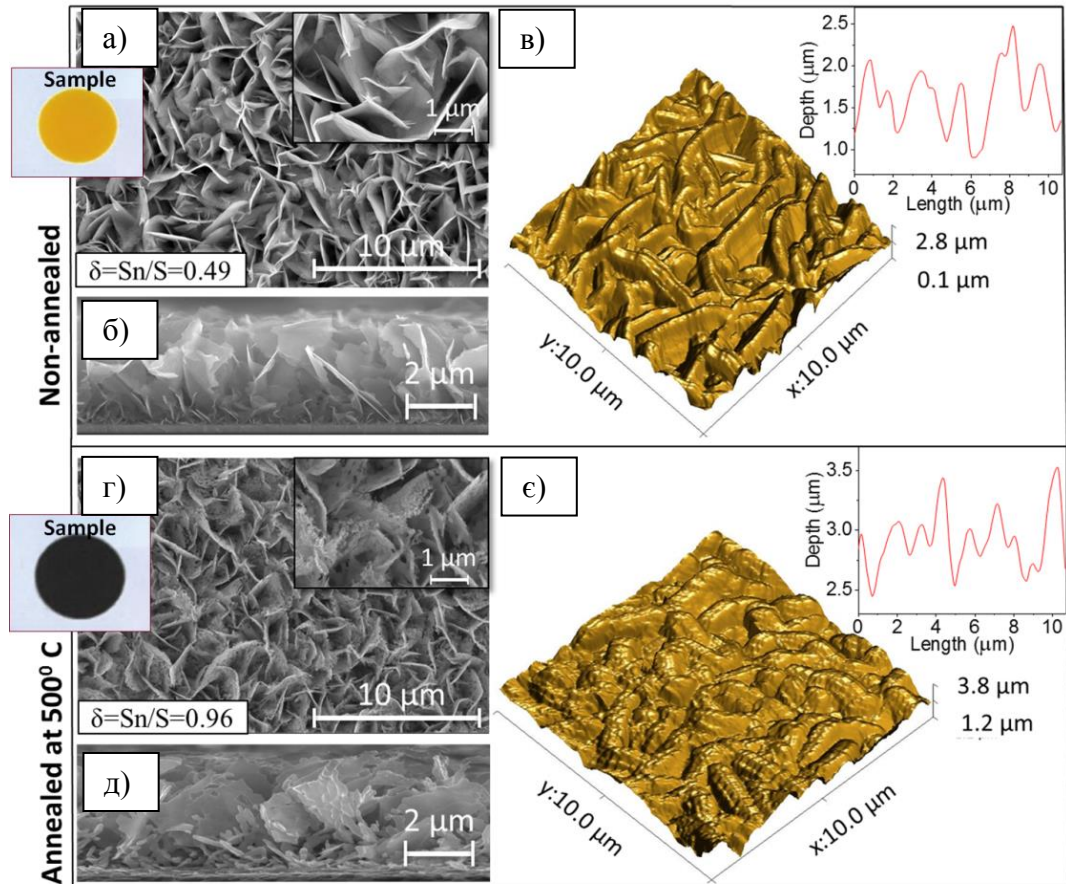


Рисунок 2.1 - Поверхнева та поперечна морфологія зразків: не відпалений зразок (а) - зображення поверхні, і (б) - поперечний переріз, (в) - 3D топографія AFM з її профілем; зразок S500-90 (г) - зображення поверхні та (д) - поперечний переріз, (е) - 3D топографія AFM з його профілем. Хімічний склад ($\delta = \text{Sn/S}$), виміряний за допомогою EDS, представлений на вставках.

Дослідження AFM показало конічну форму кристалітів з середньою висотою приблизно 0,8 мкм для не відпалених і відпалених(S500-90) зразків (рис.1в, е). Крім того, було виявлено незначне зниження морфологічної шорсткості від 0,39 мкм (для не відпаленої плівки) до 0,32 мкм при відпалі плівки при 500°C (S500-90). Завдяки природному ефекту захоплення світла таке значення поглинаючого шару підходить для створення високо ефективних сонячних батарей на їх основі [17].

Вимірювання EDS показують, що коефіцієнт концентрації Sn/S (δ) невідпаленої плівки SnS₂ становить 0,49 (вставка на рис. 1а). Це значення добре

узгоджується з еталонним стехіометричним складом SnS_2 [18]. Виявлено, що значення δ для зразка S400-90 становить 0,63, що свідчить про зменшення концентрації сірки у матеріалі, збагаченому Sn (Sn_2S_3 та SnS), через його випаровування. Для зразків S500-30, S500-60 та S500-90 (вставка на рис. 1г) отримано майже стехіометричний хімічний склад матеріалу SnS [33] з $\delta = 0,96$. Ці результати вказують на те, що після термічного відпалу плівок SnS_2 при температурі 500°C відбувається термічно індукований фазовий перехід SnS_2 - SnS [16].

2.2 Структурні дослідження

Дифрактограми від не відпалених та відпалених зразків представлені на рисунку 2.2. Щоб уникнути неправильної інтерпретації піків рентгенодифрактограм від плівок Sn_xS_y , були також виміряні рентгеноструктурні спектри скляної підкладки, нанесеного ІТО (рис.2.2а). З рисунку 2.2 б видно, що виявлено відбиття площин (001), (100), (101), (110) та (111) гексагональної фази SnS_2 [19]. Наявність будь-яких вторинних фаз у плівці не виявлено. Встановлено, що присутня Переважно орієнтація вздовж площини [001]. Слід зазначити, що така ж орієнтація спостерігається в тонких плівках SnS_2 , отриманих термічним вакуумним випаровуванням та методами хімічного осадження з використанням плазми [8,20].

Відпал зразків при температурах нижче 400°C (S300-30, S300-60 та S300-90) не призводить до будь-яких змін у дифрактограмах у порівнянні з не відпаленими плівками SnS_2 . Дифрактограма зразка S400-90 (рис.2в) показує інтенсивні відбиття від площин орторомбічної фази Sn_2S_3 [21] та площин (211) і (160) орторомбічної фази SnS [22].

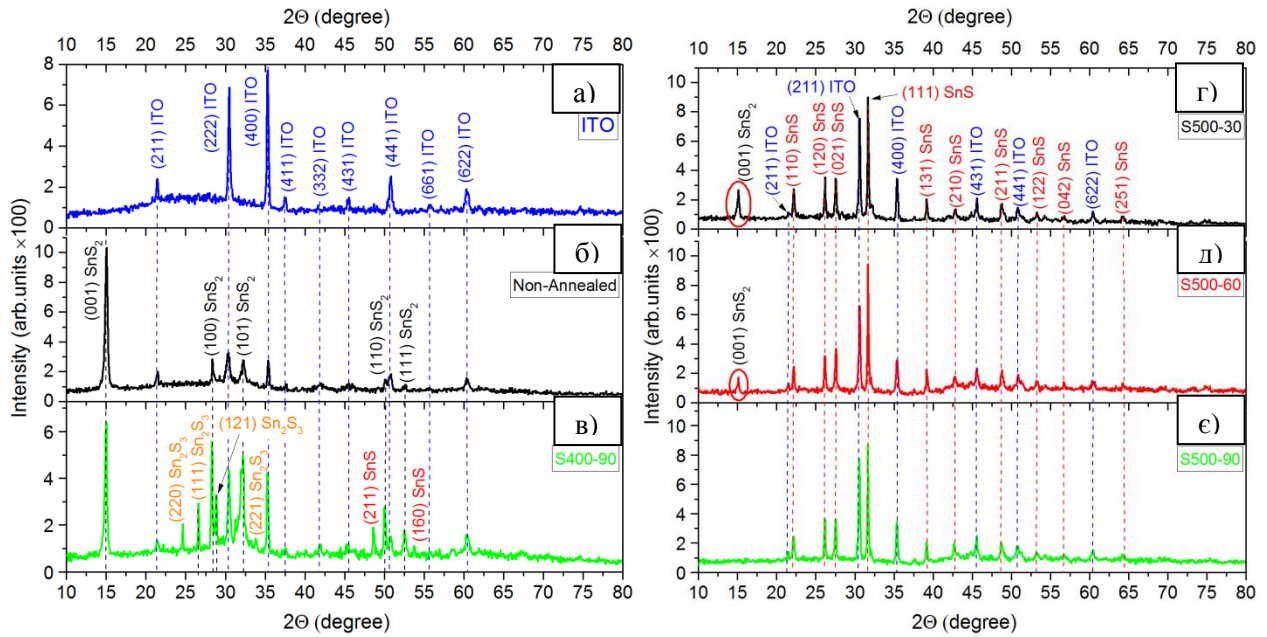


Рисунок 2.2 - Дифрактограми тонких плівок: скляна підкладка з покриттям ІТО (а); не відпалений зразок (б); S400-90 (в), S500-30 (г), S500-60 (д) та S500-90 (є)

Дослідження структури зразка S500-30 показує значну зміну фазового складу після відпалу (рис.2г), а саме спостерігалися лінії (110), (120), (021), (131), (210), (211), (122), (042) та (251), пов'язані з SnS. У спектрі рентгенограм було виявлено лише одне відбиття від площини (001) фази SnS₂. Таким чином, відбувається термічно-індукований фазовий перехід від гексагональної SnS₂ до орторомбічної SnS. Подальше збільшення часу відпалу до 60 хв (S500-60) призводить до зменшення інтенсивності лінії (001) пов'язаної з SnS₂ (рис.2д). Нарешті, зразок S500-90 показує чисту фазу SnS без піків SnS₂ (рис.2є). Варто також відзначити, що висока інтенсивність ліній SnS з низьким рівнем фонові структури в рентгенограмах вказує на високу якість кристалів плівок сульфідів олова[14, 16].

Були також розраховані параметри решітки не відпалених плівок та зразків S500-90. Параметри решітки невідпаленого зразка ($a = 3.65 \text{ \AA}$ і $c = 5.86 \text{ \AA}$) добре узгоджуються з еталонними даними для Berndtite-2T SnS₂ [19]. Сталі ґратки зразка S500-90 ($a = 4.30 \text{ \AA}$, $b = 11.17 \text{ \AA}$ та $c = 3.98 \text{ \AA}$) також добре узгоджуються з довідковими даними для Herzenbergite SnS [22].

2.3 Дослідження раманівських спектрів

Спектри раманівського випромінювання невідпалених та відпалених при різних температурах зразків представлені на рисунку 2.3.

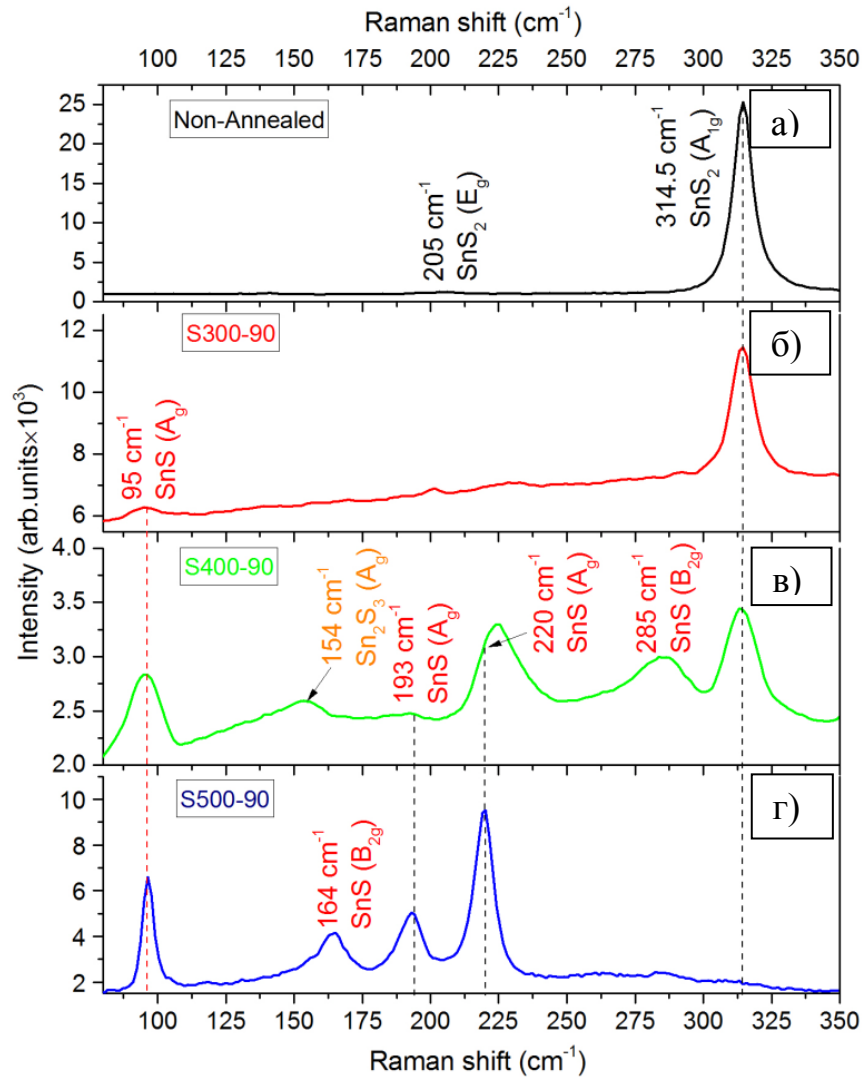


Рисунок 2.3 - Раманівські спектри досліджуваних зразків: не відпалений зразок (а); S300-90 хв (б), S400-90 хв (в) і S500-90 (г)

Як видно з рисунку 2.3 а, раманівський спектр невідпаленого зразка показує слабкий пік приблизно 205 cm^{-1} і сильний пік при $314,5 \text{ cm}^{-1}$, який можна приписати для режимів оптичної вібрації E_g та A_{1g} політипу $2H\text{-SnS}_2$ відповідно [23]. Дослідження раманівських спектрів не показує присутності будь-яких слідів фаз Sn_2S_3 або SnS у зразках S300-30 та S300-60, тоді як спектр

зразка S300-90 (рис.2.3б) показує один додатковий слабкий пік при $96,5 \text{ см}^{-1}$. Відповідно до еталонних даних [24], цей пік відповідає A_g -режиму сполуки SnS. Слід зазначити, що рентгеноструктурний аналіз не показує вторинних фаз для цього зразка. Це можна пояснити наявністю у плівці невеликої кількості фази SnS. Збільшення температури відпалу до 400°C (S400-90) призводить до збільшення відносної інтенсивності режиму A_g SnS [рис. 2.3 в]. У цьому зразку також були знайдені інші сильні піки при 285 і 225 см^{-1} , пов'язані з A_g -режимом SnS, і слабкий пік при 154 см^{-1} A_g -режиму сполуки Sn_2S_3 [25]. Також в цьому зразку досі спостерігається сильний пік SnS_2 при $314,5 \text{ см}^{-1}$. Це вказує на утворення суміші фаз SnS, SnS_2 та Sn_2S_3 у зразку S400-90.

Раманівський спектр зразків S500-30, S500-60 та S500-90 ідентичний і показує лише піки SnS-пов'язаних режимів, а саме: піки режиму A_g при 95 , 193 і 220 см^{-1} , а також SnS-пов'язаний B_{2g} режим при 164 см^{-1} (рис.2.3г). Слід зазначити, що аналіз рентгенограм зразків S500-30 і S500-60 виявив сліди фази SnS_2 . Враховуючи, що поглинання SnS-фази для інфрачервоного лазера раманівського дослідження ($\lambda = 785$) становить близько 200 нм , можна зробити висновок, що фаза дисульфиду олова розташована поблизу підкладки, де відбувається менш інтенсивне випаровування сірки. Таким чином, дослідження раманівських спектрів підтверджує результати рентгеноструктурного аналізу, що зразок S500-90 є однофазним SnS [16].

2.4 Дослідження оптичних властивостей

2.4.1 Оптичне поглинання та ширина забороненої зони

Як показано в нашій роботі [12], покриття ІТО істотно впливає на спектри оптичного пропускання плівок SnS_2 . Щоб уникнути такого впливу та отримати більш точні значення ширини ЗЗ, були досліджені зразки, нанесені на підкладки скла.

На рисунку 2.4 показані спектри оптичного відбивання (рис.2.4а) та пропускання (рис.2.4б) для не відпалених зразків і зразків S500-90. Плівки

мають високу абсорбцію та високий коефіцієнт пропускання. Добре видно, що відпал зразка призвів до значного зміщення основного краю поглинання в спектрах пропускання та відбиття. Це вказує на зміну оптичної смуги пропускання в матеріалі після відпалу зразка.

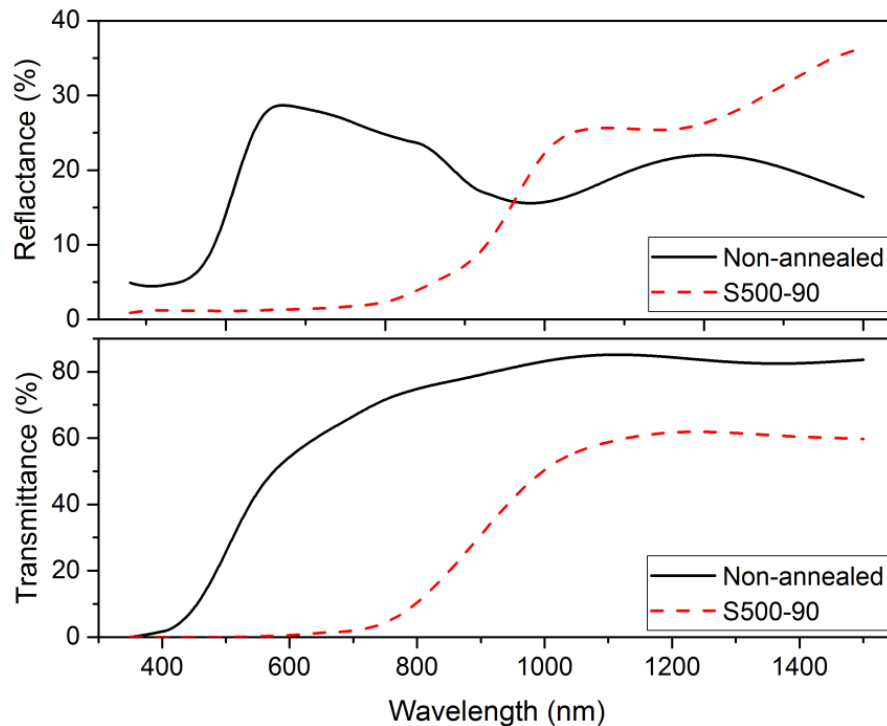


Рисунок 2.4 - Спектри оптичного відбивання (а) та пропускання (б) тонких шарів Sn_xS_y

Спектри поглинання не відпаленої плівки і зразка S500-90 представлені на рисунку 2.5а. Не відпалений зразок демонструє досить великий коефіцієнт поглинання в діапазоні від 10^3 до 10^5 cm^{-1} у видимій області хвиль. Слід зазначити, що подібні значення отримані в роботах [20, 26] для плівок SnS_2 , нанесених методами хімічного осадження та методами спрій-піролізу. Після відпалу зразка (S500-90) спостерігається збільшення коефіцієнта поглинання до 10^4 cm^{-1} при енергії фотона вище 1,4 eV. Це вказує на придатність зразка для застосування в якості поглинаючого шару в тонкоплівкових сонячних батареях. У порівнянні з нашим результатом, плівки SnS , нанесені методом радіочастотного напилення в роботі. [27] мають дещо нижчі коефіцієнти поглинання $10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$ у видимій області хвиль. Проте для плівок SnS ,

вирощених методом ALD, був отриманий трохи більший коефіцієнт поглинання 10^5 cm^{-1} [28].

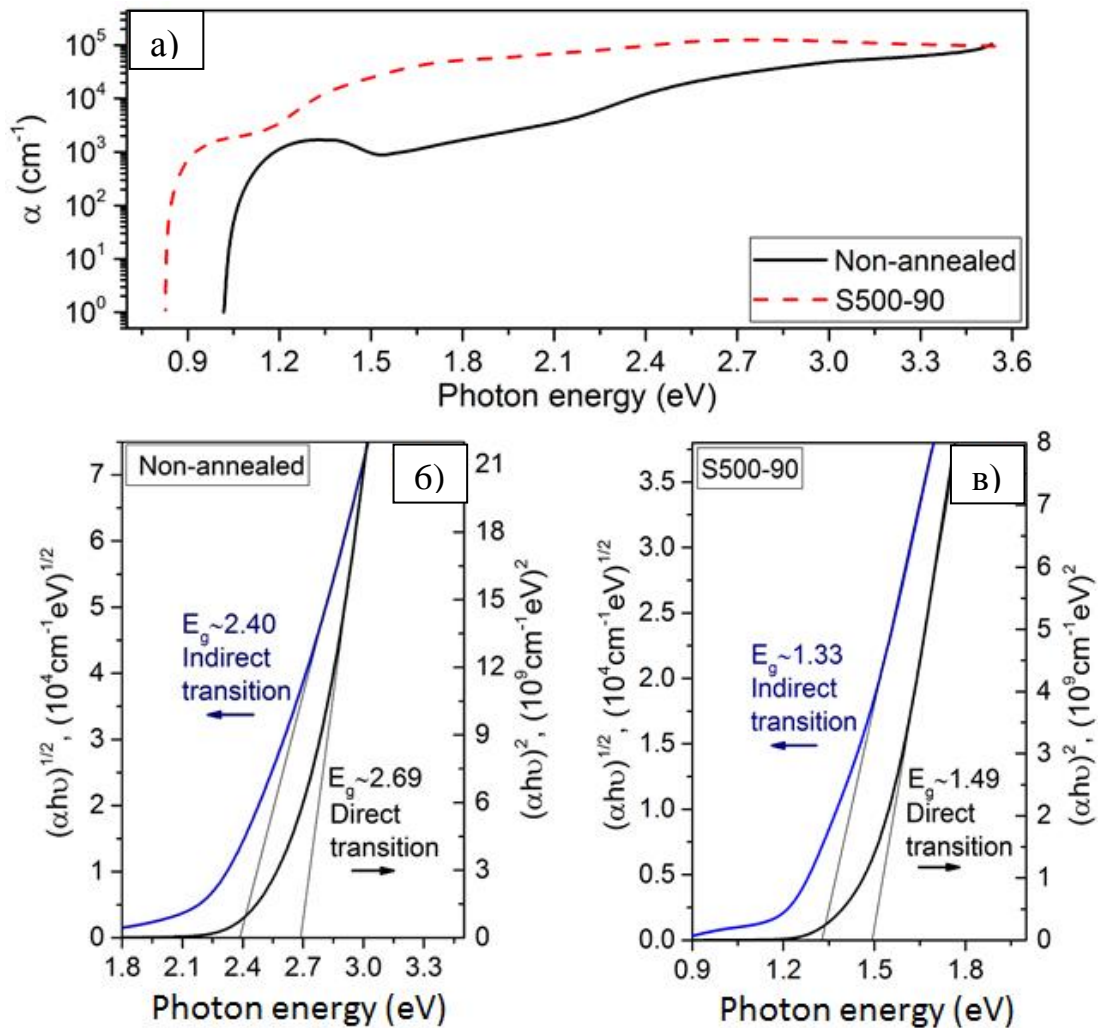


Рисунок 2.5 - Коефіцієнт поглинання α (а) та ділянка $(\alpha h\nu)^n$ в залежності від енергії фотонів плівок: не відпалений зразок (б) та зразок S500-90 (в)

Добре відомо, що невпорядкована структура кристалів полікристалічних плівок Sn_xS_y ускладнює вивчення їх оптичної ширини ЗЗ. Наприклад, в роботах [28-35] показують, що заборонена зона матеріалу в значній мірі залежить від умов росту та товщини плівки. Це можна пояснити дією ступеня кристалічності [35,36], зміною орієнтації кристала [37] та кристалографічних осей [38] в матеріалі за рахунок сильної анізотропії оптичних властивостей у напівпровідниках Sn_xS_y [39,40]. Крім того, в ряді досліджень було повідомлено

про протилежні докази прямих [28,34] та непрямих [1] оптичних переходів у плівках SnS.

У нашому дослідженні прямі та непрямі ширини Σ між зонного переходу плівок SnS₂ та SnS визначали за коефіцієнтом поглинання за допомогою побудови $(\alpha h\nu)^n$ від енергії фотонів ($h\nu$) і екстраполяції до $\alpha h\nu = 0$, де n - імовірність переходу. Для прямих дозволених переходів $n = 2$, а для непрямих дозволених переходів $n = 0,5$ [16].

На рисунку 2.5 (б, в) показані результати цієї оцінки границь поглинання для не відпалених зразків та зразку S500-90. Як видно з рисунка 2.5 (б), не відпалена плівка SnS₂ має енергію непрямой ширини Σ 2,4 еВ та енергію Σ прямого між зонного переходу 2,69 еВ. Ці значення добре узгоджуються з теоретичними даними для монокристалів [41] та експериментальними результатами для тонких плівок SnS₂ [33,42]. Проте, це значення вище, ніж зазначено в роботі [13] для монокристалів SnS₂.

Зразок S500-90 (рис.2.5в) демонструє непрямий між зонний перехід з енергією 1,33 еВ та прямий перехід з енергією Σ 1,49 еВ, що є більше, ніж величина Σ основного матеріалу SnS [13,43]. Проте, у роботі [35] одержували таку саму ширину Σ , яка становить 1,5 еВ для плівки SnS, нанесеної методом термічного випаровування. Однією з можливих причин розширення смуги пропускання плівок SnS₂ та SnS можна віднести квантовий розмірний ефект, обумовлений товщиною невеликих кристалітів (менше 20 нм), розташованих на підкладці [43,44].

2.4.2 Вплив товщини плівок SnS₂ на їх оптичні властивості

На рис. 2.6 наведені спектри пропускання від плівок SnS₂ різної товщини.

З рисунку добре видно, що для всіх досліджених шарів спектри мають ділянки сильного ($h\nu < E_g$) та слабкого ($h\nu > E_g$) пропускання. Встановлено, що збільшення товщини плівок з 200 до 1700 нм приводить до значної зміни положення краю поглинання матеріалу у бік більших довжин хвиль.

Це обумовлено тим, що оптична ширина забороненої зони матеріалу зменшує своє значення зі збільшенням товщини плівок SnS_2 (таблиця 2.1). Такий характер зміни спектрів може бути пояснений ефектом зміни ступеня кристалічності плівок та переважною орієнтацією кристалітів в матеріалі, що обумовлює сильну анізотропію його оптичних властивостей [45].

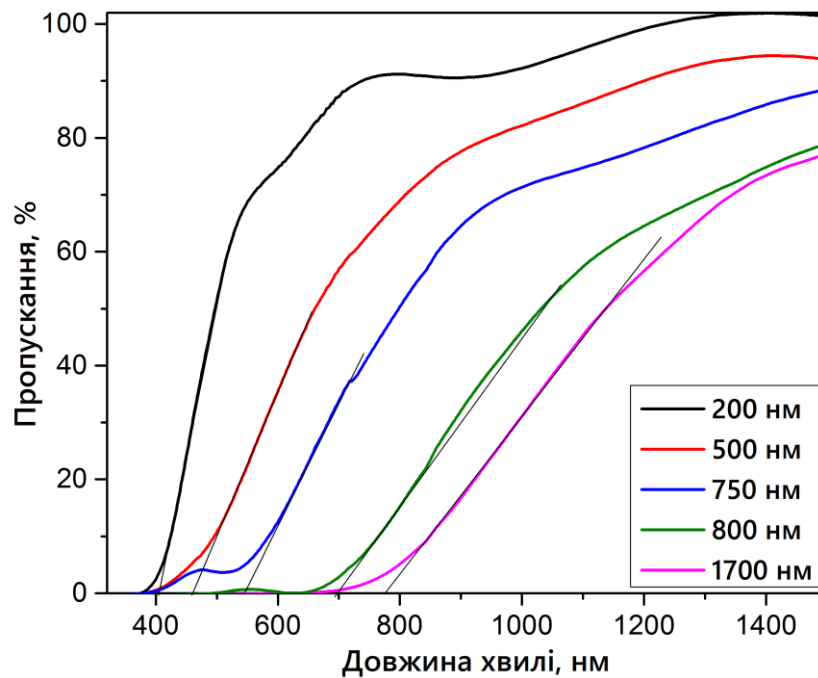


Рисунок 2.6 - Спектри оптичного пропускання від плівок SnS_2 досліджених при різних товщинах плівки

Таблиця 2.1 - Залежність ширини забороненої зони від товщини плівок SnS_2

E_g , eV	Товщина плівки, нм
2.98	200
2.72	500
2.68	700
2.56	800
2.44	1700

2.5 Електричні властивості

Для того, щоб оцінити темнову провідність зразків до та після відпалу (рис.2.7), вимірювали вольт-амперні характеристики (ВАХ) (I-V). Оскільки контакти олова є омичними для SnS_2 та SnS [46,47], то ці контакти осаджувався на зразки при температурі підкладки 100°C . Як видно з рисунку 2.7 а, невідпалений зразок має невелике випрямлення струму, що свідчить про наявність електричних бар'єрів при переході SnS_2 -електричний контакт (ІТО та Sn).

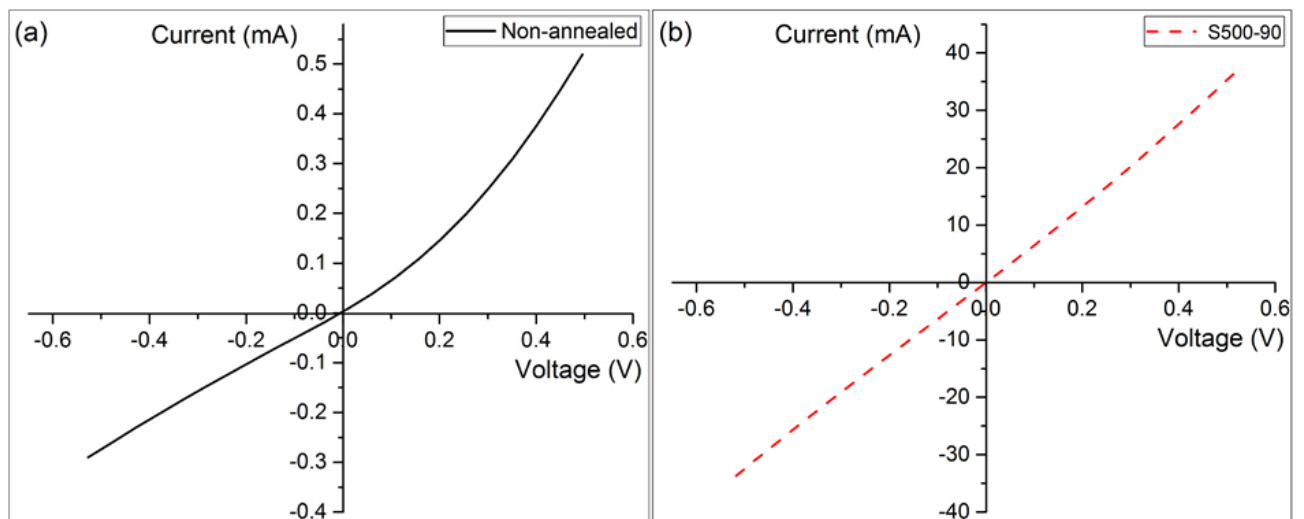


Рисунок 2.7 - ВАХ структур ІТО/ Sn_xS_y /Sn: не відпалений зразок (а), зразок S500-90 (б)

Електричний опір невідпаленої плівки становить $1,01 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Дане значення відповідає значенням, наведеним у роботах. [47-49] для тонких плівок SnS_2 . У порівнянні з не відпаленою плівкою ВАХ для зразка S500-90 показує лінійну (Омичну) поведінку. Електричний опір плівки становить $1,18 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Такі значення також спостерігаються в тонких плівках SnS , отриманих методами спрій-піролізу [50, 51]. Проте, плівки SnS , отримані методом термічного випаровування, демонструють низьку електричний опір $13\text{-}20 \Omega \cdot \text{cm}$ [52].

2.6 Фоточутливі гетероперехідні структури на основі трансформованих плівок SnS

Для оцінки придатності трансформованого матеріалу SnS в якості використання в сонячних елементах були сформовані гетероструктури p-SnS/n-CdS, які в результаті показали невеликий фотоелектричний ефект.

Отримання такої гетеро структури проводилось наступним чином: на струмопровідний шар ІТО було отримано методом КЗО віконний шар CdS, потім на цей шар була осаджена плівка SnS₂. Для того щоб зменшити можливий вплив дифузії між шарами структури при високій температурі, структуру було відпалено при 500⁰С протягом 30 хв. Потім наносились металеві контакти з олова [16].

Темнова (а) та світлова (б) ВАХ структури ІТО/CdS/SnS/Sn виміряні при стандартних умовах освітлення (AM1,5) використовуючи світлодіодний (LED) симулятор сонця з джерелом світла 100 мВт/см² показані на рисунку 2.8. З аналізу темної ВАХ (рис.2.8а) встановлено, що гетероструктура n-CdS/p-SnS показує типову поведінку випрямлення струму. Коефіцієнт випрямлення був розрахований як співвідношення струмів при -0,5 та +0,5 В і становить 50.

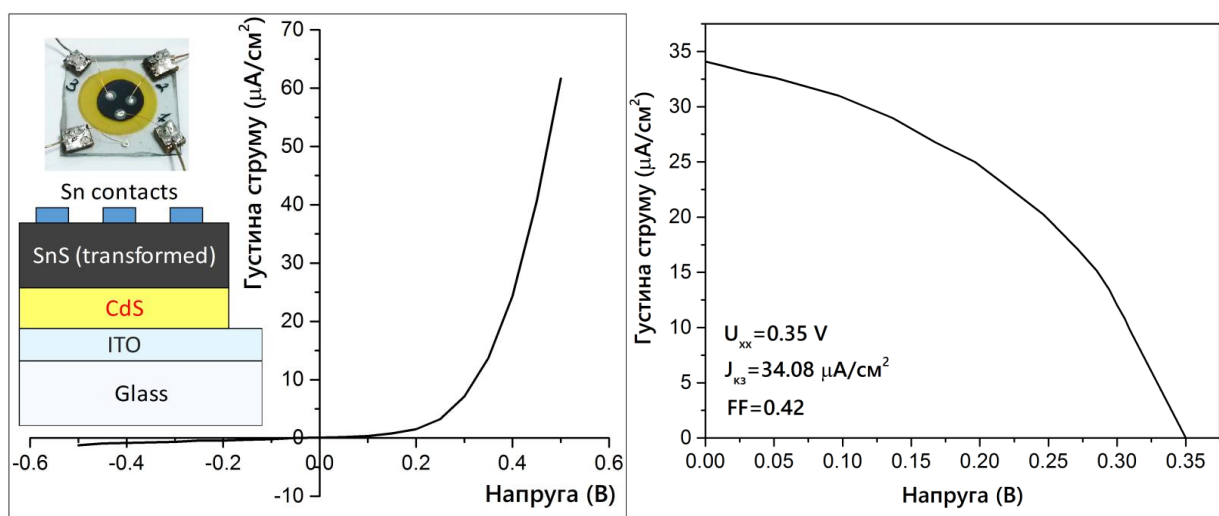


Рисунок 2.8 - Темні (а) та світлові (б) ВАХ гетероструктури ІТО/CdS/SnS/Sn (вставка: ескіз пристрою, що досліджувався та параметри ВАХ)

При освітленні зразка спостерігався слабкий фотоелектричний ефект з напругою холостого ходу $V_{xx}=0,35$ В, густиною струму короткого замикання $J_{кз}=34,08$ мкА/см² та фактором заповнення $FF=0,42$ (рис. 2.8 (б)). Аналогічне значення напруги холостого ходу $0,37$ В було отримано для сонячної батареї на основі SnS з рекордною ефективністю [53]. Слід зазначити, що отримана густина струму короткого замикання в досліджуваній структурі пристрою дуже низька, що є основною причиною такої низької ефективності (0,005%). Мале значення струму короткого замикання можна пояснити наявністю об'ємної рекомбінації матеріалу SnS, наявністю пасток на межі зерен, дефектах структури та власних дефектах поглинаючого шару, а також невеликої кількості вторинної фази SnS₂ [54-56]. Також, нанопористий характер шару SnS може зменшити $J_{кз}$ через велику серійну стійкість [57]. Слід зазначити, що кілька досліджень показали перспективу використання пористих поглиначів у сонячних батареях. Наприклад, у роботах [58, 59] показали, що використання комбінаційного розміщення пористих і щільних поглинальних шарів CZTS і CIGS сприяє накопичуванню заряду, отже, поліпшенню ефективності використання сонячних батарей. В іншому дослідженні було встановлено, що внаслідок сильного впливу світла в нанопористих шарах поглинача CZTS ефективність фотоелектрохімічних сонячних елементів була збільшена порівняно з використанням сонячних елементів із використанням традиційних структур [60]. Таким чином, ми вважаємо, що застосування нанопористого шару SnS, отриманого вказаним методом, може бути використано для розробки сонячних елементів на базі SnS. Наприклад, в структурі приладу, описаному вище, SnS використовувався як шар поглинача

3 ЛАЗЕРНИЙ ІНДУКОВАНИЙ ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД SnS_2 - SnS ТА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ У ТОНКІЙ ПЛІВЦІ SnS_2

3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад

Зміна кольору отриманих зразків SnS_2 після лазерного опромінення візуально спостерігалася, як і у випадку термічної післяростової обробки. А саме, колір поверхні, опромінений інтенсивністю I_1 , змінювався з жовтого, характерного для SnS_2 [13], до темно-сірого SnS -подібного кольору, що є свідченням випаровування сірки та фазового переходу від SnS_2 до SnS . Як і попередній режим лазерного опромінення, колір поверхні, опромінений інтенсивністю I_2 , змінюється на сірий. Проте колір опроміненої поверхні був світлішим.

Зображення поверхні неопроміненої плівки SnS_2 показано на рисунку 3.1а. Як видно, тонкі плівки складаються з пластинчастих кристалів, довільно орієнтованих у площині, паралельній поверхні. Збільшене зображення поверхні (рис.3.1а, вставка) показує, що довжина кристалітів становить близько 1 мкм, а їх товщина менше 100 нм. Слід зазначити, що поверхня тонкої плівки є однорідною, тобто без будь-яких великомасштабних дефектів і домішок. Пластиноподібну структуру кристалітів добре видно на зображенні поперечного перерізу, представленого на рис.3.1б. Також можна побачити, що кристаліти добре орієнтовані вздовж площини, перпендикулярної поверхні. Товщина плівок становить близько 4,1 мкм.

Опромінення поверхні інтенсивністю I_1 призводить до агломерації та коалесценції зерен та утворенню острівців довжиною 1 мкм (рис.3.1в). Як видно з рисунку 3.1в (вставка), поверхня острівців є досить однорідною і не містить дефектів, таких як тріщини та порожнини. Слід зазначити, що зображення поперечного перерізу (рис.3.1 г) вказує, що поверхня після лазерного опромінення гладка, а форма кристалітів стала більш круглою. Також товщина зразків зменшилася до 3,6 мкм через випаровування матеріалу.

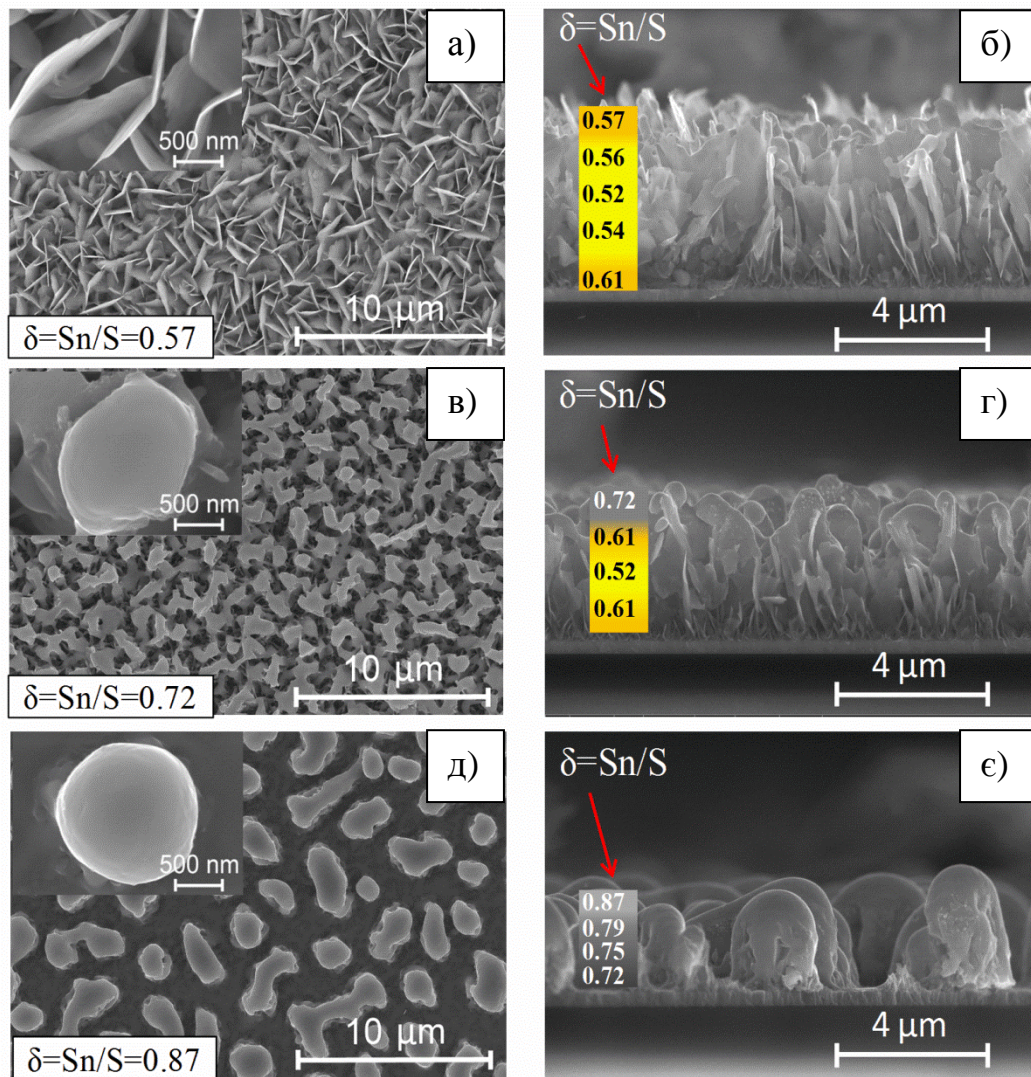


Рисунок 3.1 - Зображення поверхні та поперечного перерізу зразків: неопромінений зразок: (а) - поверхня, (б) - поперечний переріз; зразок відпалений лазером інтенсивністю $I_1 = 8,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$: (в) -поверхня, (г) - поперечний переріз; зразок відпалений лазером інтенсивністю $I_2 = 11,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$: (д) -поверхня, (е) - поперечний переріз. Результати дослідження хімічного складу ($\delta = \text{Sn/S}$) на поверхні та на сколі представлені на вставках (положення значень δ на зображеннях сколу відповідає точці вимірювання).

Застосування більш інтенсивного лазерного опромінення I_2 призводить до подальшого розширення острівців завдяки агломерації, і збільшується відстань між ними на поверхні. Як впливає з рисунку 3.1 д, середня довжина островів коливається від 1 мкм (у цьому випадку вони мають круглу форму: рис.3.1д

(вставка)) до 5 мкм. Поперечний перетин (рис.3.1є) показує, що кристаліти об'єднувалися, та утворювали острівки з середньою висотою 2,8 мкм [12].

Дослідження зразків з використання атомно-силового мікроскопа (AFM) дозволяє нам точніше визначати розмір зерна та шорсткість поверхні. Сканування AFM та профілі висоти представлені на рисунку 3.2. Як показано на рисунку 3.2а, середня товщина та довжина пластинчастих кристалітів неопроміненого зразка 1 і 2 мкм відповідно. Крім того, з використанням профілю висоти було встановлено, що товщина пластинчастого кристаліту зменшується з висотою до 0,1 мкм у верхній частині кристалітів. Таким чином, можна зробити висновок, що кристаліти мають конусоподібний профіль. Шорсткість неопроміненого зразка становить близько 0,7 мкм.

Порівнюючи рис 3.2а та рис.3.2б, було встановлено, що під час опромінення з інтенсивністю I_1 гострі кристаліти об'єднувалися у більші гладкі конусоподібні острівки. Середній діаметр таких конусів біля основи становить більше 2 мкм, а зверху - 0,5 мкм. Відстань між конусами становить близько 2,4 мкм. Шорсткість опроміненої поверхні становить близько 0,6 мкм (рис.3.2 б). Під більш інтенсивним лазерним опроміненням з інтенсивністю I_2 діаметр острівців збільшується до 2,5 мкм біля основи та 1,5 мкм у верхній частині (рис.3.2в). Сканування AFM (рис.3.2в) підтверджує результати дослідження поверхні (рис.3.1 д): відстань між островами збільшується до приблизно 3,5 мкм із збільшенням інтенсивності опромінення. Крім того, шорсткість поверхні близька до висоти острівців приблизно 3 мкм, що спостерігається на зображеннях поперечного сколу зразків (рис.3.1є). Таким чином, було встановлено, що поверхня зразка складається з вільно розташованих острівців у формі крапель, які утворюються за рахунок плавлення і агломерації кристалітів.

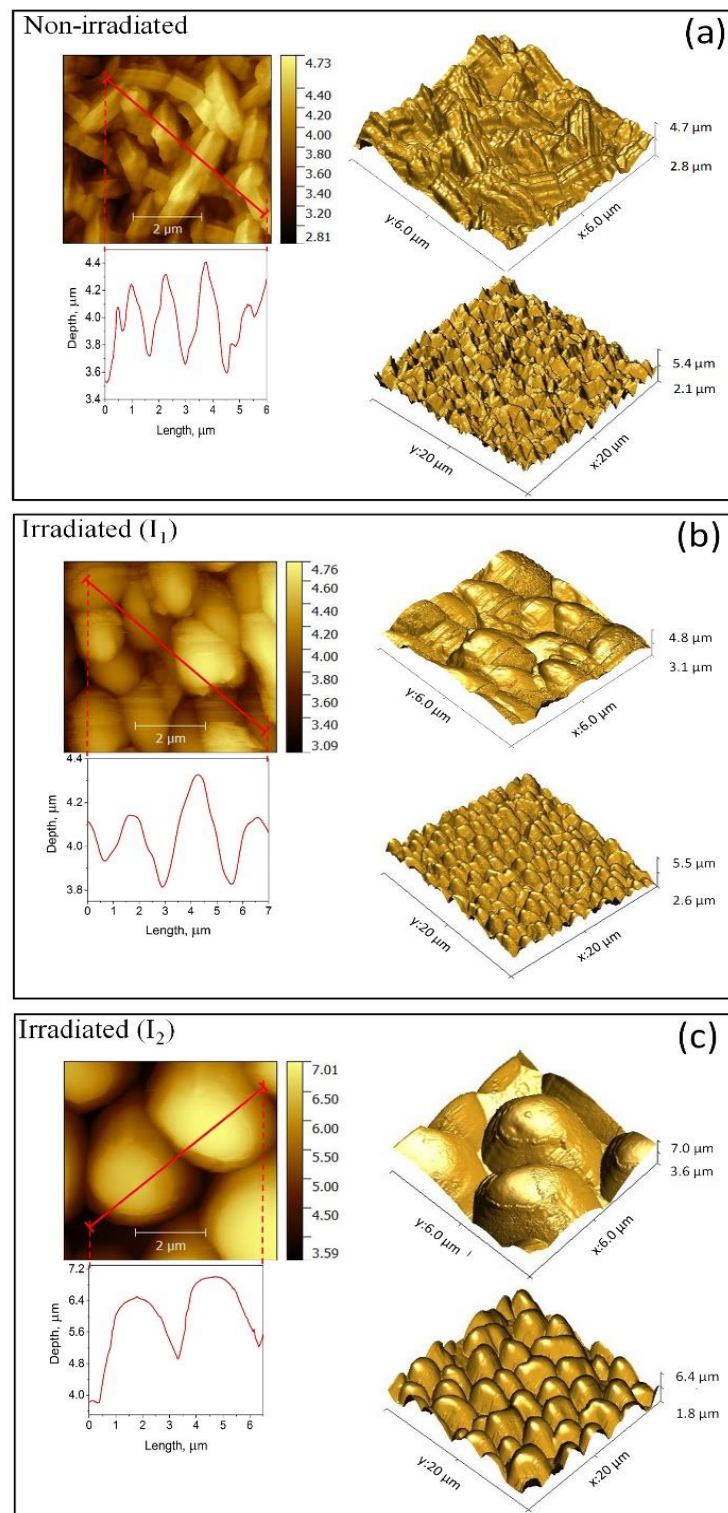


Рисунок 3.2 - 3D зображення поверхні з їх профілем (вздовж червоної лінії на поверхні): неопромінений зразок (а); зразки, відпалені лазером інтенсивністю $I_1 = 8,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$ (б) і інтенсивністю $I_2 = 11,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$ (в).

Було встановлено, що стехіометричний склад SnS_2 становить $\delta = 0,46$ [13] і $\delta = 0,5$ [18] (де $\delta = [\text{Sn}]/[\text{S}]$ (%)). Проте в роботі [61, 62] аналіз EDS показує більш багатокomпонентний склад, що становить близько $\delta=0,54$, тоді як

рентгеноструктурні та раманівські спектри виявляють однофазову структуру зразків. У нашому дослідженні EDS-аналіз поверхні неопромінених зразків показує хімічний склад, збагачений Sn, а саме, значення δ дорівнює 0,57 (вкладка на рис.3.1а). Це можна пояснити повторним випаровуванням сірки під час осадження. Сканування поверхні показує однорідність концентрації. Відмічено невелике відхилення хімічного складу поперечного перерізу. Зокрема, як випливає з рисунку 3.1б, концентрація Sn зменшується з глибиною до $\delta = 0,52$ (вередині зразка поперечного перерізу) і трохи збільшується до $\delta = 0,54$. Шар на підкладці показує найвищу складову Sn $\delta = 0,61$. Ми припускаємо, що це може бути пов'язано з взаємодією променя EDS з оловом, що міститься в покритті ІТО.

Аналіз EDS зразка, опромінених з інтенсивністю I_1 (темно-сіра поверхня), підтверджує наше припущення, що зміна кольору від початкового жовтого до темно-сірого пояснюється випаровуванням сірки з поверхні. Поверхневий склад опромінених зразків $\delta = 0,72$ (рис.3.1 в). Аналіз поперечного перерізу на хімічний склад (рис.3.1г) показує, що товщина шару зі складом $\delta = 0,72$ становить близько 1 мкм. Хімічний склад, що знаходиться поруч із цим шаром, показує $\delta = 0,61$, що вказує на більшу концентрація Sn, в порівнянні з неопроміненим зразком на тій же глибині. Хімічний склад посередині поперечного перерізу зразка та на підкладці аналогічний хімічному складу в неопроміненому зразку. Це свідчить про те, що глибина впливу лазерного опромінення з інтенсивністю I_1 становить близько 2 мкм.

Аналіз EDS поверхні, опроміненої інтенсивністю I_2 (світло-сіра поверхня), показує, що підвищення потужності лазера призводить до більш інтенсивного випаровування сірки, а отже збагачення поверхні металом. Поверхневий хімічний склад виявився $\delta = 0,87$ (рис.3.1 д). Крім того, як видно з рис.3.1 є, втрата сірки відбувається на всій глибині зразка. Зокрема, концентрація Sn монотонно зменшується з збільшенням глибини з $\delta = 0,87$ на поверхні до $\delta = 0,72$ на підкладці. Таким чином, утворився градієнт концентрації Sn внаслідок зменшення впливу лазерного опромінення на глибину [12].

Слід зазначити, що точність вимірювань EDS шорстких поверхонь може становити лише 5 ат.% [63]. Тим не менше, отримані результати хімічного складу досить надійні для визначення загальної тенденції впливу лазерного опромінення на хімічний склад зразків.

3.2 Дослідження структури

Щоб уникнути неправильної інтерпретації результатів рентгеноструктурних досліджень внаслідок накладання відбитків від Sn_xS_y та підкладки з ІТО, були додатково проведені структурні вимірювання скляної підкладки з покриттям ІТО. Як видно з рисунку 3.3 а, на рентгенограмі відображаються дифракційні лінії, характерні для ІТО [64,65].

Рентгенограми від неопромінених та опромінених зразків представлені на рисунку 3.3 б-г. Як випливає з рисунку 3.3 б, неопромінений зразок є однофазним гексагональним SnS_2 . Зокрема, було виявлено відбиття від площин (001), (100), (101), (110) та (111) при 15° , $28,4^\circ$, $32,2^\circ$, 50° , $52,6^\circ$, що відповідають гексагональному 2H- SnS_2 [66]. Розраховані значення параметра решітки були такими: $a = 0.3646$ нм і $c = 0.5859$ нм. Значення a та c добре узгоджується з довідковими даними [19].

Опромінення зразка з інтенсивністю I_1 сильно вплинуло на фазовий склад плівок. А саме пік (111) на куті відбиття $2\theta=31.8^\circ$ пов'язаний з SnS [22], добре спостерігається на плечі піка (101), фази SnS_2 . Також були виявлені слабкі піки на кутах $16,2^\circ$ та $26,6^\circ$, що відповідають відбиттям від площин (120) та (111) фази Sn_2S_3 [21] (рис.3.3в). Враховуючи результати аналізу EDS поперечного перерізу опромінених зразків, можна зробити висновок, що фази SnS та Sn_2S_3 переважно розташовані в поверхневому шарі.

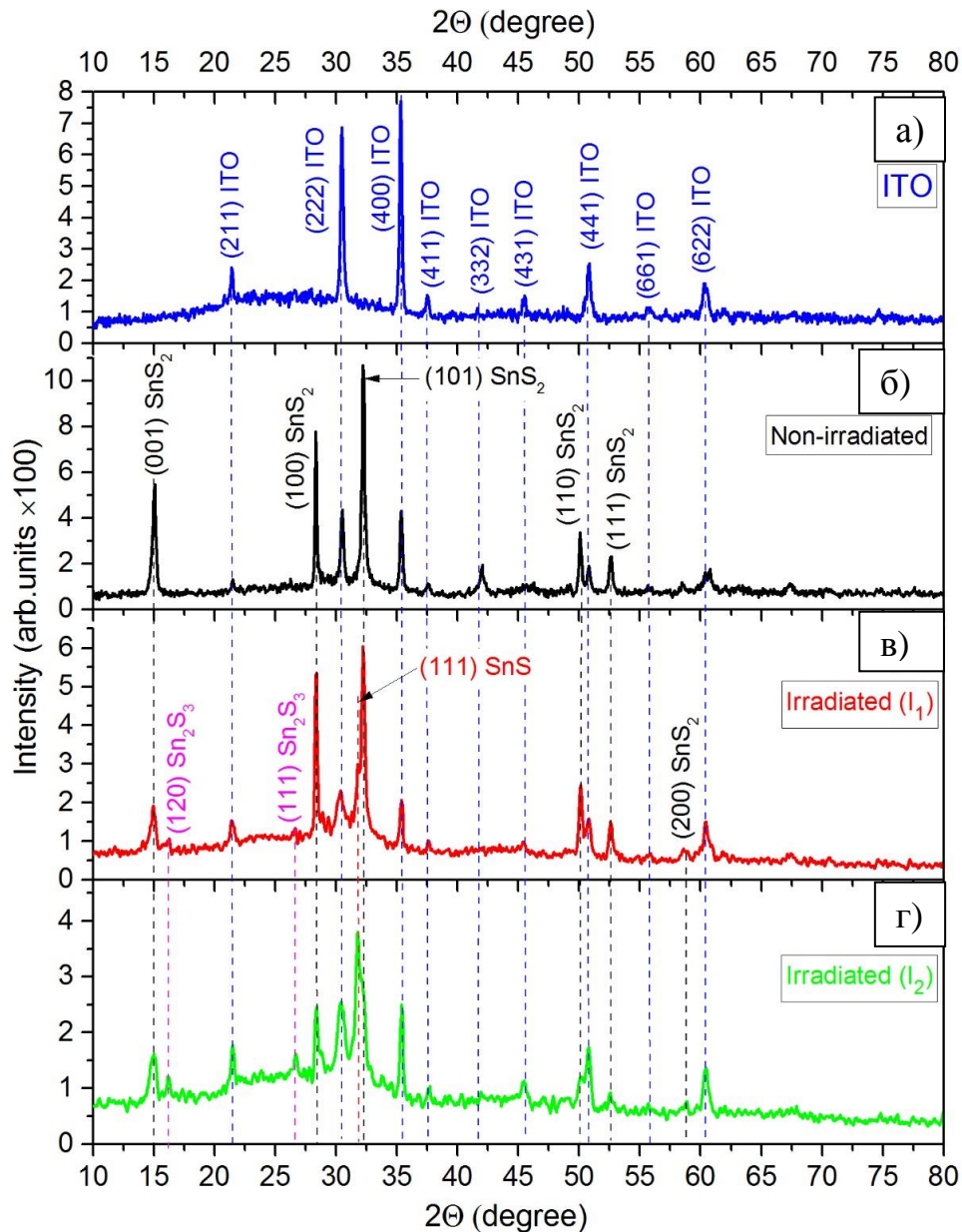


Рисунок 3.3 - Рентгеноструктурні характеристики зразків: підкладка з покриттям ІТО (а); неопромінений зразок (б); зразки, відпалені лазером інтенсивністю $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$ (в) і інтенсивністю $I_2 = 11,5 \text{ МВт/см}^2$ (г).

Для зразка, опроміненого інтенсивністю I_2 , збільшення інтенсивностей лінії (111), пов'язаної з SnS, а також ліній (120) та (111) пов'язаними з Sn₂S₃, свідчить про збільшення концентрації цих фаз (рис.3.3 г) Крім того, найбільша інтенсивність лінії (111) фази SnS на куті відбивання $31,8^\circ$ показує, що ця фаза SnS домінує над фазами SnS₂ та Sn₂S₃ [12].

3.3 Раманівське дослідження

Для ідентифікації фаз SnS_2 , Sn_2S_3 та SnS на раманівських спектрах, що досліджувались, ми використовували довідкові дані про їх частоти в монокристалах [23-25, 67]. Тим не менш, комбінаційний аналіз тонких плівок полікристалічних матеріалів може ускладнюватися зміщенням та розширенням піків у порівнянні з такими самими піками в монокристалах через границі зерен, дефекти та напруженість [68-71].

Для надійного фазового аналізу з'єднань Sn_xS_y енергія збудження повинна бути близькою до ширини забороненої зони досліджуваної фази. У цьому випадку можна очікувати високого поглинання випромінювання збудження або навіть резонансних умов [72], а отже, і високого співвідношення сигнал/шум у спектрах комбінації. Беручи до уваги різницю енергій забороненої зони SnS_2 , Sn_2S_3 та SnS , ми використовували дві довжини хвиль збудження. А саме, для ідентифікації фази SnS оптимальним є збудження лазером з довжиною хвилі $\lambda=514$ нм, оскільки енергія збудження ($E = 2,41$ еВ) близька до ширини забороненої зони SnS_2 ($E_g = 2,24$ еВ). Для ідентифікації фаз Sn_2S_3 і SnS_2 з шириною забороненої зони ($E_g=1,09$ еВ) та ($E_g = 1,35$ еВ) відповідно, більш придатним є ІЧ-збудження з довжиною хвилі $\lambda=785$ нм ($E = 1,58$ еВ).

Раманівські спектри, виміряні зі збудженням 514 нм, представлені на рисунку 3.4. Якісні спектри з великим співвідношенням сигнал/шум неопроміненого зразка (рис.3.4) були отримані з тривалістю експозиції 120 с, а густина потужності лазера збудження $33,89$ Вт/см². Збільшення часу експозиції до 200 с не призвело до значних змін у якості спектрів та інтенсивностей піків. Слід зазначити, що для запобігання пошкодження зразка через перегрів, щільність енергії збудження не перевищувала $33,89$ Вт / см².

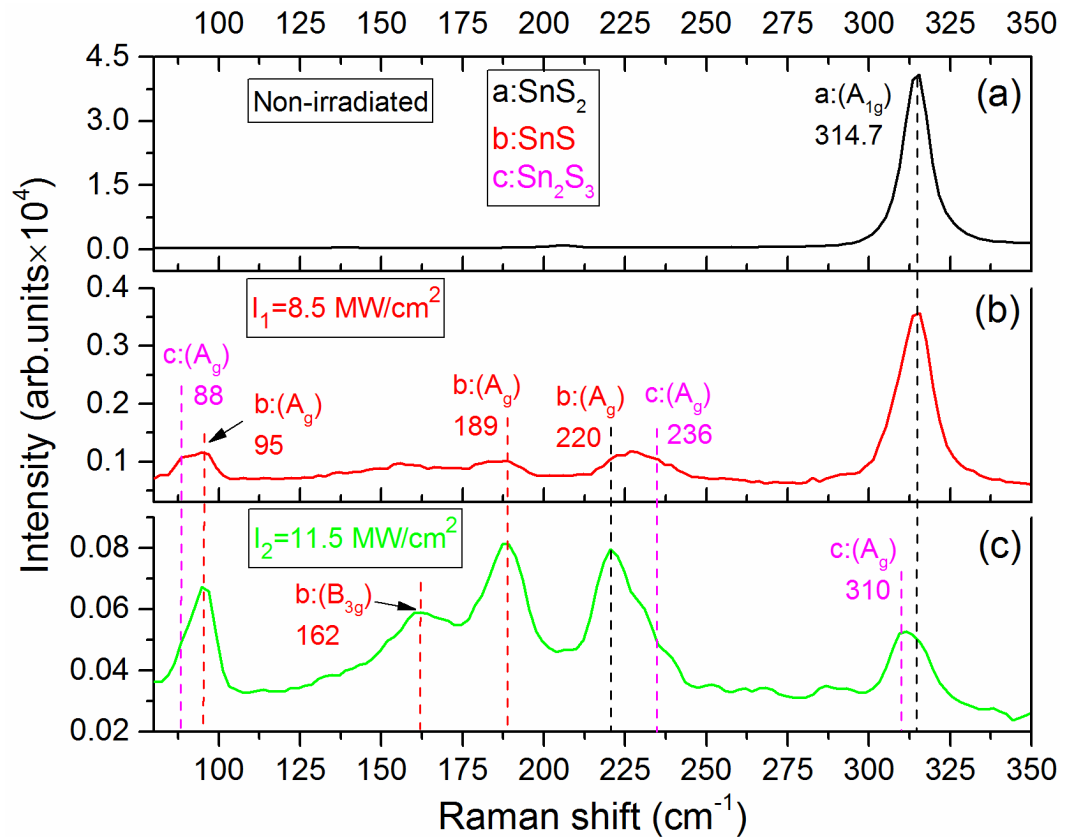


Рисунок 3.4 - Раманівський спектр зразків, отриманих при збудженні зеленим Ar лазером з довжиною хвилі $\lambda = 514$ нм: неопромінений зразок (а); зразки, відпалені лазером інтенсивністю $I_1 = 8,5$ МВт/см² (б) і інтенсивністю $I_2 = 11,5$ МВт/см² (в).

Як видно з рисунку 3.4а, спектр комбінації неопромінених зразків показує пік високої інтенсивності при $314,7$ см⁻¹. Цей пік може бути визначений оптичним фононним режимом A_{1g} політипу $2H-SnS_2$ з гексагональною симетрією, яка пов'язана з зв'язуванням Sn-S у площині а-с [23,73,74]. Частоти спостережуваних піків та їх можлива інтерпретація наведені в таблиці 3.1. Структура політипу $2H-SnS_2$ передбачає наявність слабкого режиму E_g при 205 см⁻¹ поряд з сильним режимом A_{1g} (табл.3.1) [23]. Нажаль, режим "E_g" не був чітко виявлений. Ми спостерігали лише дуже невелике збільшення інтенсивності близько 204 см⁻¹ (рис.3.4а). Відсутність інших режимів на спектрах комбінаційного випромінювання підтверджує однофазну гексагональну структуру неопроміненого зразка SnS_2 . Слід зазначити, що цей висновок узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу [12].

Таблиця 3.1 - Можлива інтерпретація досліджуваних раманівських піків.

Фаза	Кристалічна симетрія	Частотні режими, cm^{-1}						
		Довідкові дані [33,34,36]	Неопромінений зразок		Опрмінений зразок з інтенсивністю $I_1=8.5 \text{ МВт/см}^2$		Опрмінений зразок з інтенсивністю $I_2=11.5 \text{ МВт/см}^2$	
			збудження		Збудження		Збудження	
			Лазер	ІЧ	Лазер	ІЧ	Лазер	ІЧ
SnS ₂	A _{1g}	315	314.7	314.5	314.7	314.5	314.7	314.5
	E _g	205	204	204	-	-	-	-
Sn ₂ S ₃	A _g	308±2	-	-	-	309	310	309
		236±2	-	-	236	-	236	-
		154±2	-	-	-	154	-	154
		~ 90	-	-	88	88	88	88
SnS	A _g	218±2	-	-	220	222	220	221
		192±2	-	-	189	184	189	184
		95±2	-	-	95	95	95	95
	B _{3g}	164±2	-	-	-	-	162	-
	B _{2g}	290±4	-	-	-	288	-	288
		160	-	-	-	-	-	-
85±2		-	-	-	-	-	-	

Як видно з рисунку 3.4 б, опромінення зразків з інтенсивністю I_1 призводить до появи додаткових трьох широких слабких піків з центрами на 92, 189 та 227 cm^{-1} . Беручи до уваги результати досліджень EDS та XRD для опромінених зразків, ми припустили, що ці піки пов'язані з фазами SnS та SnS₂. Відповідно до правил відбору [24], наявність та частоти режиму комбінації залежать від орієнтації кристалічної решітки відносно напрямку падаючого і розсіяного фотонів. Як показано в роботах [24,67], в більшості випадків режим A_g, пов'язаний з склеюванням в площині а-с, і є домінуючим для фаз SnS та Sn₂S₃. Також, у деяких випадках орієнтації кристалічної решітки можна спостерігати менш інтенсивні моди B_{1g}, B_{2g} та B_{3g} (табл. 3.1) [24,67]. Крім того, у випадку Sn₂S₃ експериментально спостерігався лише режим A_g [25,75]. Як видно з рис.3.4с, пік при 92 cm^{-1} складається з двох пересічних піків при 88 cm^{-1} і 95 cm^{-1} , що відносяться до режиму A_g фаз Sn₂S₃ і SnS відповідно. Широкий слабкий пік при 189 cm^{-1} також може бути інтерпретований до режиму A_g фази

SnS (табл. 3.1). Ми передбачаємо, що інший широкий слабкий пік, розміщений на 227 см^{-1} , пов'язаний з двома близькими A_g режимами SnS і Sn_2S_3 при значеннях частоти 220 і 236 см^{-1} відповідно (табл. 3.1). Проте важко визначити точне положення піків. Слід зазначити, що режим A_g фази Sn_2S_3 при 308 см^{-1} на спектрі не спостерігався, можливо, через його перекриття з широким режимом A_{1g} фази SnS_2 при $314,7\text{ см}^{-1}$.

Як було показано рентгеноструктурним аналізом та EDS, опромінення зразка з більшою інтенсивністю I_2 призводить до збільшення концентрації фаз SnS та Sn_2S_3 . Цей висновок підтверджується раманівською спектроскопією. Відносна інтенсивність станів, пов'язаних з SnS та Sn_2S_3 значно збільшується, тоді як інтенсивність стану A_{1g} фази SnS_2 зменшується (рис.3.4с). Тут домінуючим є стан A_g фази SnS. Крім того, спостерігався ще один стан B_{3g} фази SnS при 162 см^{-1} .

Спектри комбінаційного випромінювання, виміряні з ІЧ-збудженням 785 нм , представлені на рисунку 3.5. Спектри гарної якості неопроміненого зразка (рис.3.5 а) були отримані за допомогою короткого періоду експозиції 30 с та щільністю лазера збудження $2,22\text{ Вт/см}^2$. Встановлено, що, на відміну від досліджень опромінених зразків із збудженням за допомогою зеленого лазера, збільшення часу експозиції (в даному випадку від 10 до 30 с) призвело до значного покращення якості раманівських спектрів, а також збільшення відносна інтенсивність SnS- і Sn_2S_3 -споріднених станів (рис.5 (b, c)). Таким чином, проаналізовано спектр, виміряний з тривалістю експозиції 30 с [12].

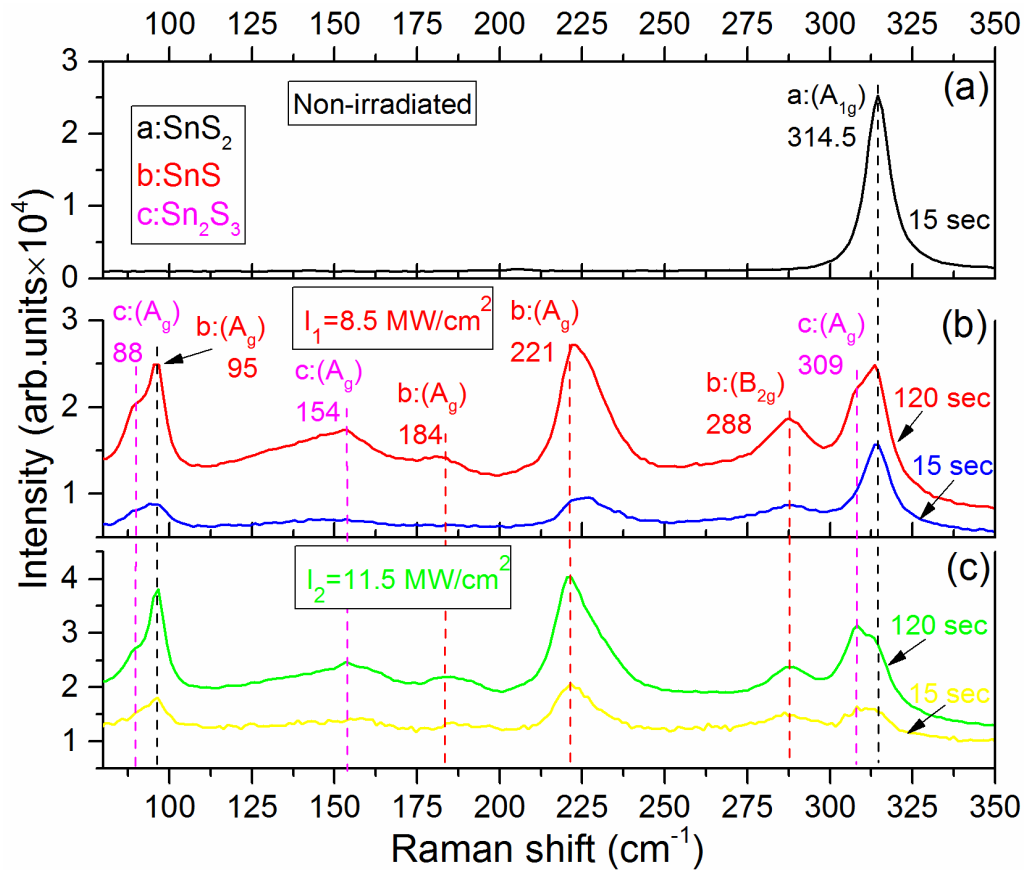


Рисунок 3.5 - Раманівські спектри зразків, отриманих при збудженні ІЧ-лазером $\lambda = 785$ нм та різним періодом експозиції 10 або 30 с: неопромінений зразок (а); зразки, відпалені лазером з інтенсивністю $I_1 = 8,5$ МВт/см² (б) та з інтенсивністю $I_2 = 11,5$ МВт/см² (в).

Використання ІЧ-випромінювання для раманівського аналізу неопромінених зразків SnS₂ дає подібні результати до тих, що отримані з використанням зеленого лазера. Зокрема, як впливає з рисунку 3.5а, раманівський спектр неопромінених зразків показує один добре виражений стан A_{1g} фази SnS₂ при 314,5 см⁻¹. Загалом спектр, виміряний з використанням ІЧ-збудження для опромінених зразків, підтверджує результати, отримані при збудженні зеленим лазером. А саме, спостерігається тенденція збільшення відносної інтенсивності SnS- та Sn₂S₃-споріднених станів у порівнянні з станом A_{1g} фази SnS₂ з збільшенням інтенсивності лазерного опромінення. На відміну від раманівських спектрів, виміряних з збудженням зеленим лазером, спектри, отримані при ІЧ-збудженні, демонструють сильні SnS- та Sn₂S₃-спектри, навіть для зразка, опроміненого інтенсивністю I₁. Зокрема, SnS-пов'язаний A_g-стан на

частоті 221 cm^{-1} домінує на обох спектрах зразків, опромінених інтенсивністю I_1 і I_2 . Як було вказано вище, це можна пояснити тим, що порівняно вузькозонне з'єднання SnS та Sn_2S_3 взаємодіють набагато сильніше з ІЧ діапазоном, ніж довжиною хвилі зеленого випромінювання. У результаті чітко спостерігаються три піки стану A_g пов'язані з фазою SnS на частотах $95, 184$ і 221 cm^{-1} і пік, який може бути пов'язаний з станом B_{2g} при 288 cm^{-1} , (а також три піки стану A_g фази Sn_2S_3 при $88, 154$ і 309 cm^{-1}).

Для вивчення просторового розподілу фаз проведено мікро-раманівське зображення з використанням ІЧ-збудження неопромінених та опромінених поверхонь. Для порівняння з опроміненою поверхнею одна сторона зразка залишилася без опромінення. З іншої сторони, дві прямокутні області були опромінені лазером з різною інтенсивністю I_1 і I_2 . Внаслідок цього на поверхні зразків утворилися три зони, розміщені поруч (рис. 3.6 а, б). Ці області візуально відрізнялись, оскільки вони мали різний колір. Неопромінена ділянка була жовтого кольору, а ділянки, опромінені лазером з інтенсивністю I_1 і I_2 , були сірого та світло-сірого кольору відповідно. Краї опромінених ділянок не були явно вираженими, а вузькі зони між опроміненими ділянками мали змішаний жовто-сірий або сірий-світлосірий кольори (рис.3.6 а, б). Це можна пояснити неоднорідною щільністю лазерного пучка. Перекриття лазерних пучків під час покрокового сканування забезпечує рівномірний розподіл щільності лазерного опромінення. Таким чином, нерівномірність лазерного пучка виявляється лише на краях відсканованої області.

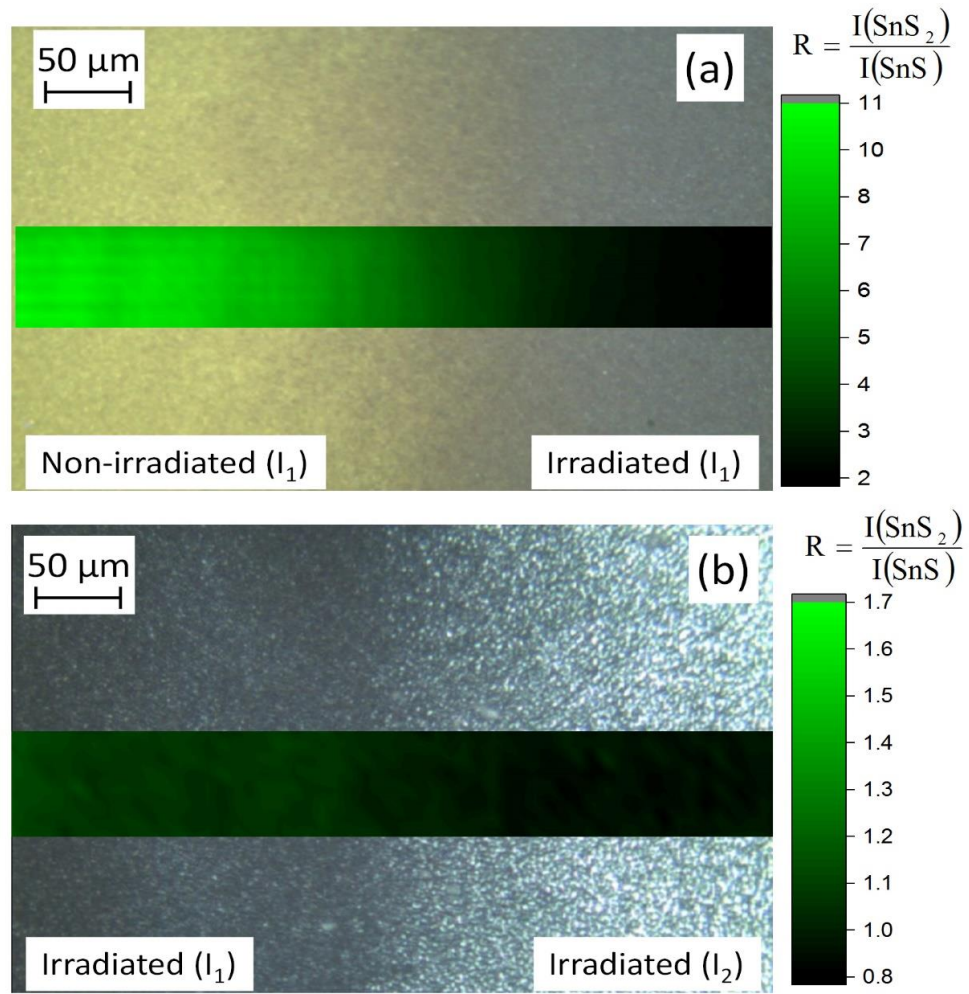


Рисунок 3.6 - Зображення поверхні зразка з використанням ІЧ-збудження: неопромінена і опромінена з інтенсивністю $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$ поверхні (а), опромінені поверхні з інтенсивностями $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$ та $I_2 = 11,5 \text{ МВт/см}^2$ (б).

Для кожного мікро-Раманівського спектру задавалися наступні параметри вимірювання: щільність лазерного збудження $0,05$ і час експозиції 10 с. Таким чином, спектр сканування був подібний до спектра, виміряного з тривалістю експозиції 30 с (рис.3.5 (б, в)). Відсканована область включає не опромінену та опромінену поверхні з інтенсивністю I_1 , або поверхні, що опромінювалися інтенсивностями I_1 і I_2 , як показано на рис.3.6 а, б. Це дозволяє порівняти дію лазерного опромінення на поверхневий розподіл фаз. В якості параметру дослідження було використано співвідношення пікових інтенсивностей ($R=I(\text{SnS}_2)/I(\text{SnS})$) стану A_{1g} фази SnS_2 при частоті $314,5 \text{ см}^{-1}$ та стану A_g фази SnS при частоті 95 см^{-1} .

Як видно з рисунку 3.6а, значення R для неопроміненої жовтої поверхні становить близько 10. В основному це відповідає співвідношенню інтенсивності A_{1g} інтенсивності фону. Це означає, що не було виявлено піку A_g фази SnS при частоті 95 см^{-1} . Таким чином, неопромінена жовта поверхня, відповідає одиничній фазі SnS_2 . Значення R зменшується в перехідній зоні між неопроміненою та опроміненими областями, що вказує на появу стану A_g фази SnS. Цей стан стає більш вираженим для опроміненої області. Інтенсивність стану A_{1g} фази SnS_2 в цьому випадку лише в два рази вище, ніж стан A_g фази SnS ($R = 2$). Слід зазначити, що поверхневий розподіл значень R для опроміненої поверхні досить однорідний. Це вказує на однорідний розподіл по поверхні фаз SnS та SnS_2 .

Значення R для поверхні, опроміненої інтенсивністю I_2 , становить менше 1. Це вказує на домінування фази SnS. Також, зображення показує неоднорідний розподіл R . А саме, значення R змінюється по поверхні від 0,8 до 1. Це можна пояснити неоднорідним розподілом по поверхні фаз SnS та SnS_2 . З іншого боку, беручи до уваги, що поглинання лазерного збудження залежить не тільки від фазового складу, а й від властивостей поверхні, нерівномірний розподіл R може бути пов'язаний з високою шорсткістю поверхні, утвореної крапельними острівцями (рис.3.1є).

3.4 Оптичні властивості

Спектри відбивання та пропускання від зразків представлені на рисунку 3.7 (а, б). Слід зазначити, що на спектрі пропускання від плівки SnS_2 , нанесеної на скляну підкладку з підшаром ІТО, спостерігався мінімум при довжині хвилі близько 1100 нм. Припускалось, що цей мінімум пояснюється наявністю струмопровідного підшару ІТО. Тому, для того щоб уникнути впливу ІТО на оптичні спектри відбивання та пропускання від не опроміненого (SnS_2) та опромінених зразків, для вимірювань були використані зразки отримані на скляних підкладках. Дані плівки були отримані та опромінені при тих же

умовах, що і зразки нанесені на склі з підшаром ІТО. Як і очікувалось, мінімум який спостерігався для зразків з підшаром ІТО при довжині хвилі близько 1100 нм, не був зафіксований на спектрі пропускання від зразка скло/SnS₂. Таким чином, для подальшого дослідження оптичних спектрів, були використані зразки отримані на скляних підкладках.

Як видно з рис. 3.7, лазерний відпал сильно впливає на оптичні властивості плівок. Зокрема, коефіцієнт пропускання, від зразків опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання I_1 та I_2 , зменшився приблизно на 20% та 30%, відповідно. Край зони пропускання E_{t1} змістився з 2,48 еВ, для неопромінених разків, до $E_{t2} = 1,72$ еВ та $E_{t4} = 1,59$ еВ для зразків опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання I_1 та I_2 , відповідно. Важливо відзначити, що для зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 , також спостерігається додатковий край пропускання з енергією $E_{t3} = 2,72$ еВ. Цей край може бути пов'язаний з присутністю нижнього шару SnS₂ двошарової структури SnS₂/SnS, яка була утворена після лазерного опромінення.

Подібний ефект лазерного опромінення також спостерігався на спектрах оптичного відбивання. А саме, значення коефіцієнту відбивання для опромінених зразків зменшився та край зони оптичного відбивання E_{r1} змістився з 2,48 еВ, для неопромінених зразків, до $E_{r2} = 1,8$ еВ та $E_{r3} = 1,72$ еВ для зразків опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання I_1 та I_2 , відповідно. Зсув краю коефіцієнта пропускання і відбивання може бути пояснений фазовим переходом від сполуки SnS₂ до SnS. Зменшення коефіцієнта відбивання і пропускання відбувається не тільки через фазовий перехід, а й через модифікацію поверхні після її опромінення. Зокрема, ми припускаємо, що розсіювання світла на пластинчатих зернах, для опромінених зразків, може суттєво відрізнитися від краплеподібних острівців, які спостерігаються на поверхні опромінених зразків.

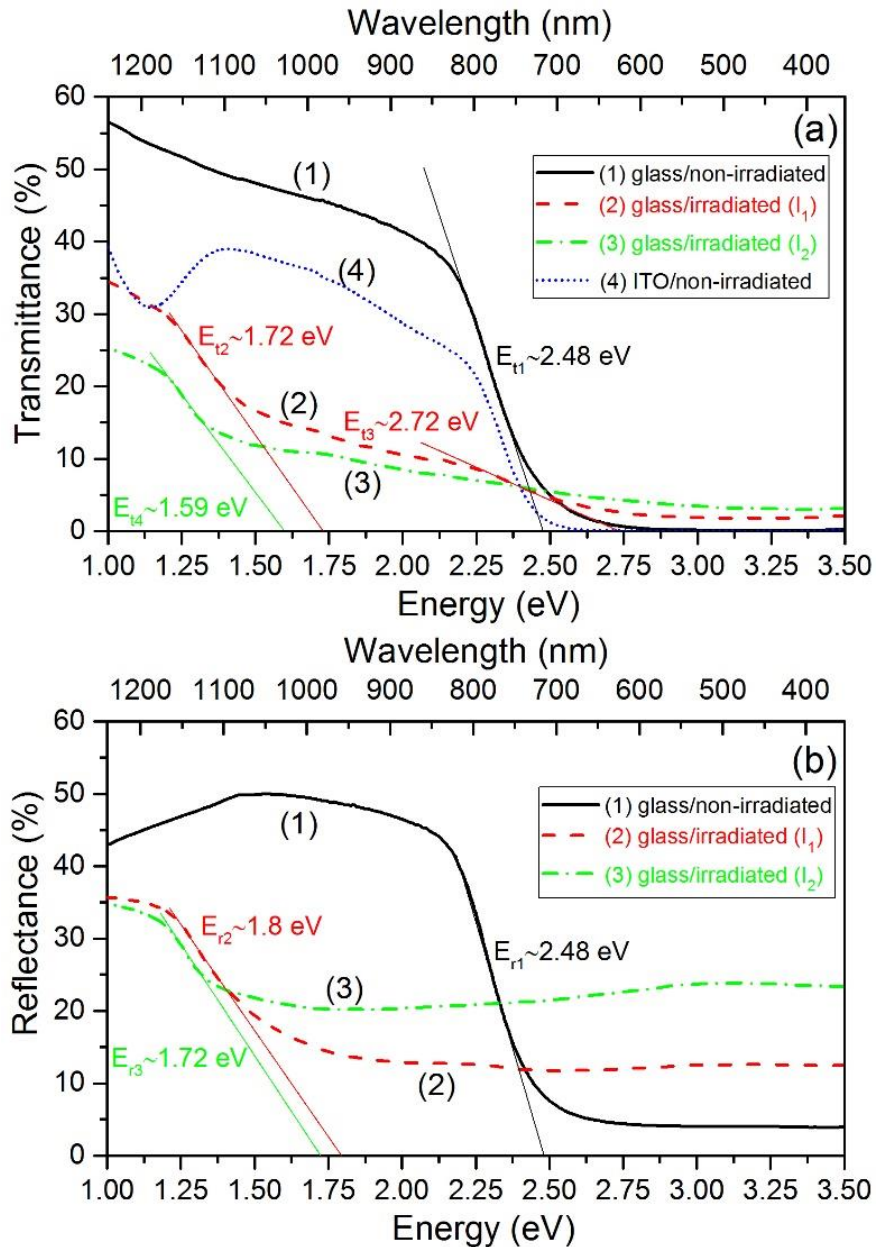


Рисунок 3.7 - Спектри відбивання (а) та пропускання (б): неопромінений зразок (1); зразки, опромінені лазером з інтенсивністю $I_1 = 8,5$ МВт/см² (2) та з інтенсивністю $I_2 = 11,5$ МВт/см² (3).

Для більш прецизійного визначення ширини забороненої зони, використовуючи спектри оптичного пропускання та відбивання, був розрахований коефіцієнт оптичного поглинання для отриманих плівок. Після чого, значення ширини забороненої зони для прямих та непрямих між зонних переходів визначались шляхом побудови $(\alpha h\nu)^2$ та $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$, відповідно, від енергії фотонів $h\nu$ (рис.3.8).

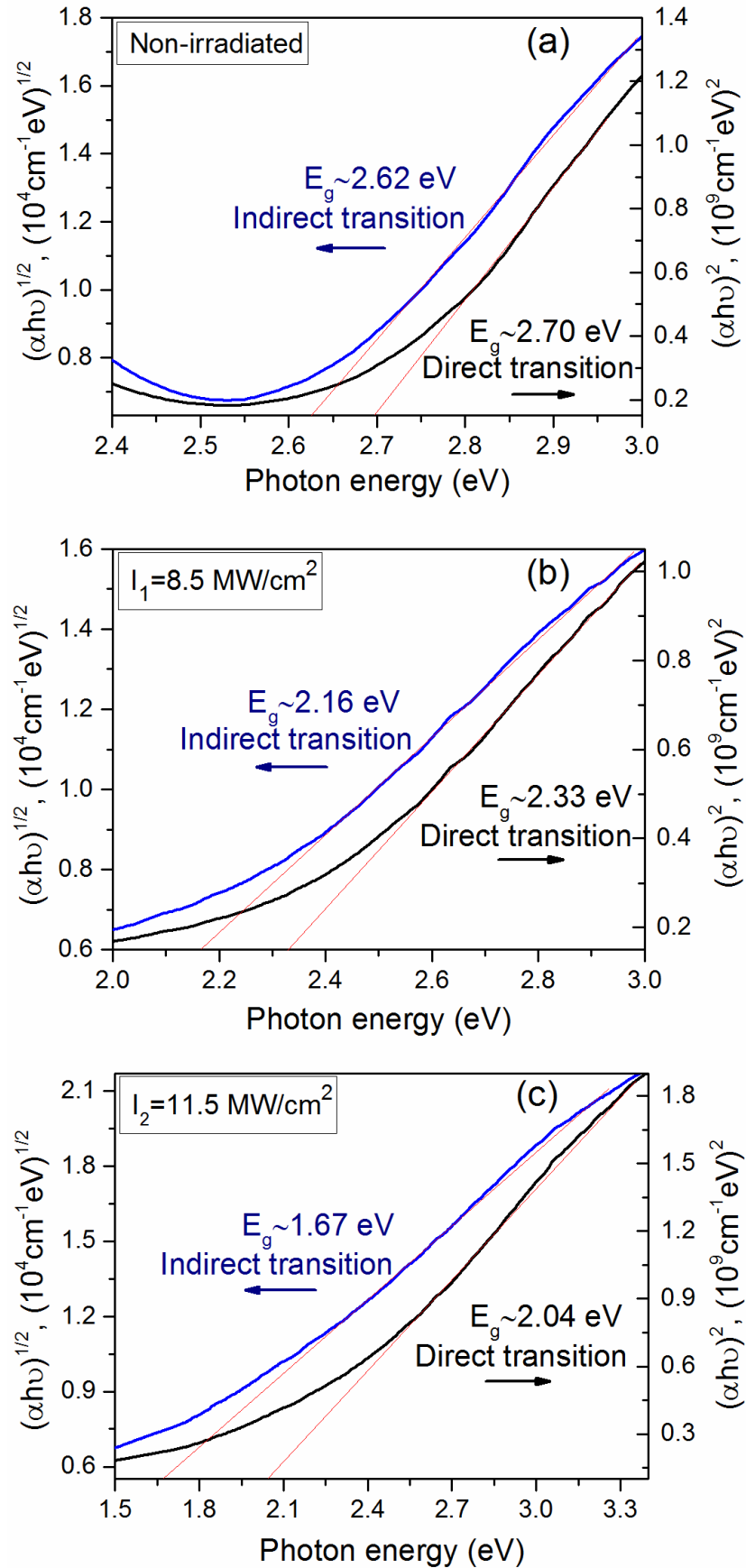


Рисунок 3.8 - Визначення ширини забороненої зони: неопромінений зразок (a); зразки, опромінені лазером з інтенсивністю $I_1=8,5 \text{ МВт/см}^2$ (b) та з інтенсивністю $I_2=11,5 \text{ МВт/см}^2$ (c)

Як впливає з рис. 3.8 а, для неопроміненого зразка SnS_2 , були виявлені значення ширини забороненої зони для прямих та непрямих переходів які складають 2,70 еВ та 2,62 еВ, відповідно. Значення ширини забороненої зони для прямих переходів добре корелює з результатами теоретичних розрахунків наведених у роботі [41], але є дещо більшим за експериментальні значення (2,2-2,5 еВ) наведені в роботах [51,61,76,77], для тонких плівок SnS_2 . Дещо більші значення ширини забороненої зони для зразків SnS_2 , можуть бути пов'язані з квантовим розмірним ефектом, оскільки дослідження морфології поверхні методами СЕМ та АФМ показали, що товщина пластинчатих зерен на поверхні плівки становить менше 100 нм. Так наприклад, для наноструктурованих тонких плівок SnS_2 [62,78], за рахунок квантового розміру ефекту, спостерігається значне збільшення значення ширини забороненої зони.

Розраховані значення ширини забороненої зони для прямих міжзонних переходів, для плівок опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання I_1 та I_2 , складають 2.33 та 2.04 еВ, тоді як для непрямих переходів вони становлять 2.16 та 1.67 еВ, відповідно (Рис. 3.8 б, в). Враховуючи багатофазний склад зразків, опромінених при інтенсивності I_1 та I_2 , важко однозначно пов'язати одержані енергії з однією із фаз. Проте, зменшення оптичної ширини забороненої зони зі збільшенням інтенсивності лазерного опромінення є очевидним. Це пов'язано з випаровуванням сірки з вихідної плівки SnS_2 та утворенням фази Sn_2S_3 і SnS [12].

3.5 Електричні властивості

Основною метою вимірювань ВАХ є вивчення можливості утворення з'єднання n- SnS_2 /p- SnS після лазерного опромінення. Для того, щоб уникнути утворення бар'єрів Шотткі, а отже, неправильного тлумачення результатів вимірювань ВАХ, необхідно отримати омичні контакти для зразків.

Електронна спорідненість SnS_2 становить 4,2 еВ [13,79], і важко отримати омічний контакт для $n\text{-SnS}_2$, оскільки робоча функція (ϕ_M) найбільш часто використовуваних металів перевищує 4,2 еВ. Враховуючи це, Al з $\phi_M \approx 4,2$ еВ можна вважати одним з кращих кандидатів для омічного контакту для SnS_2 . Наприклад, контакти Al виявилися омічними для кристалів $n\text{-SnS}_2$ у роботах [80,81]. Крім того, Al використовувався для утворення омічного контакту з $p\text{-SnS}$ [1,46].

Слід зазначити, що бар'єр метал-напівпровідник може бути зменшений внаслідок наявності поверхневих станів, характерних для сильно неупорядкованого полікристалічного матеріалу. У випадку легування, ширина зони виснаження зменшується, а носії заряду можуть тунелювати через область виснаження [82]. З цією метою, щоб забезпечити дифузію Al у зразок, тобто легування на поверхні вирощених та опромінених зразків, осадження контакту здійснювалось при температурі підкладки 100°C .

Криві ВАХ, виміряні для не опроміненого SnS_2 і опромінених інтенсивностями I_1 і I_2 зразків, показані на рисунку 3.9. З рисунку видно, що крива ВАХ зразка $\text{ITO/SnS}_2/\text{Al}$ є лінійною (омічною). Це означає, що немає ніяких електричних бар'єрів між SnS_2 та Al, або ITO. Темнова провідність зразка становила $7,7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Це значення добре співпадає з результатами, отриманими в [49,51,83].

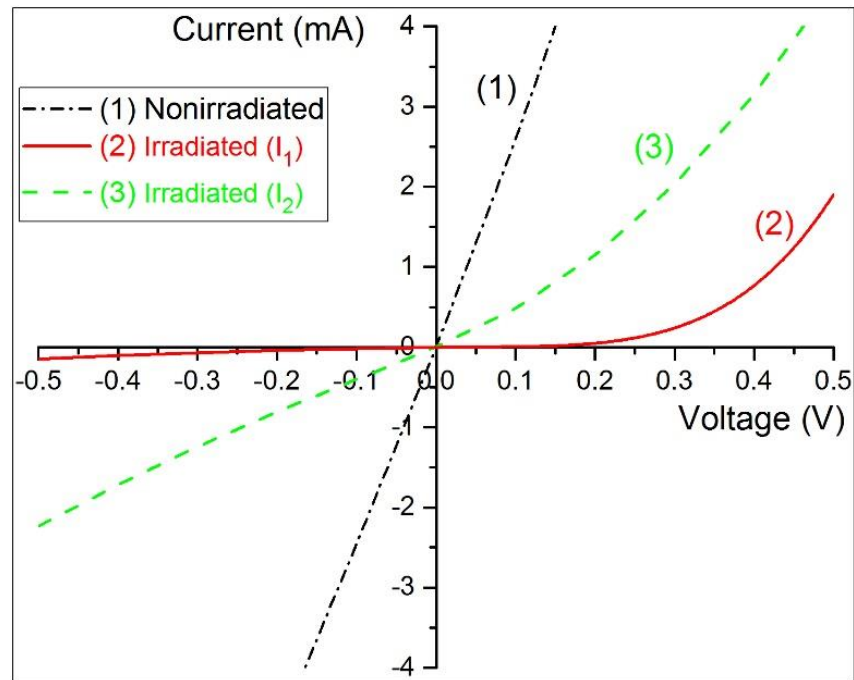


Рисунок 3.9 - ВАХ зразків ІТО/ Sn_xS_y /Al: неопромінений зразок (1); зразки, опромінені лазером з інтенсивністю $I_1=8,5 \text{ МВт/см}^2$ (2) та з інтенсивністю $I_2=11,5 \text{ МВт/см}^2$ (3).

ВАХ зразка, опроміненого інтенсивністю I_1 , має типовий діодний вигляд. З іншого боку, для кривої ВАХ зразка, опроміненого інтенсивністю I_2 , випрямлення струму було набагато менш вираженим. Зокрема, ступінь випрямлення струму, розрахована як співвідношення струмів при $+0,5$ та $-0,5 \text{ В}$ для зразків, опромінених інтенсивністю I_1 і I_2 , становить 13 і 2, відповідно. Враховуючи результати хімічного аналізу EDS поперечних перерізів зразків, можна зробити висновок, що у випадку лазерного опромінення з інтенсивністю I_1 утворено двошарове з'єднання n-SnS2/p-SnS, яке відображається у діодній поведінці кривої ВАХ. Використання більш високої інтенсивності лазерного опромінення I_2 призводить до утворення суміші фаз SnS та SnS₂, а не двошарової структури з досить різкою межею між шарами [12].

4 ФОТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ ГЕТЕРОСТРУКТУР SnS/CdS

4.1 Рентгеноструктурні дослідження

На рис. 4.1 наведені фотографії морфології поверхні плівки SnS (а) та сколу гетереструктури ITO/CdS/SnS (б). Як видно з рис. 4.1а, плівка SnS складається з кристалітів які мають форму пластин. Середній розмір та товщина пластин складає 300 та 20 нм, відповідно.

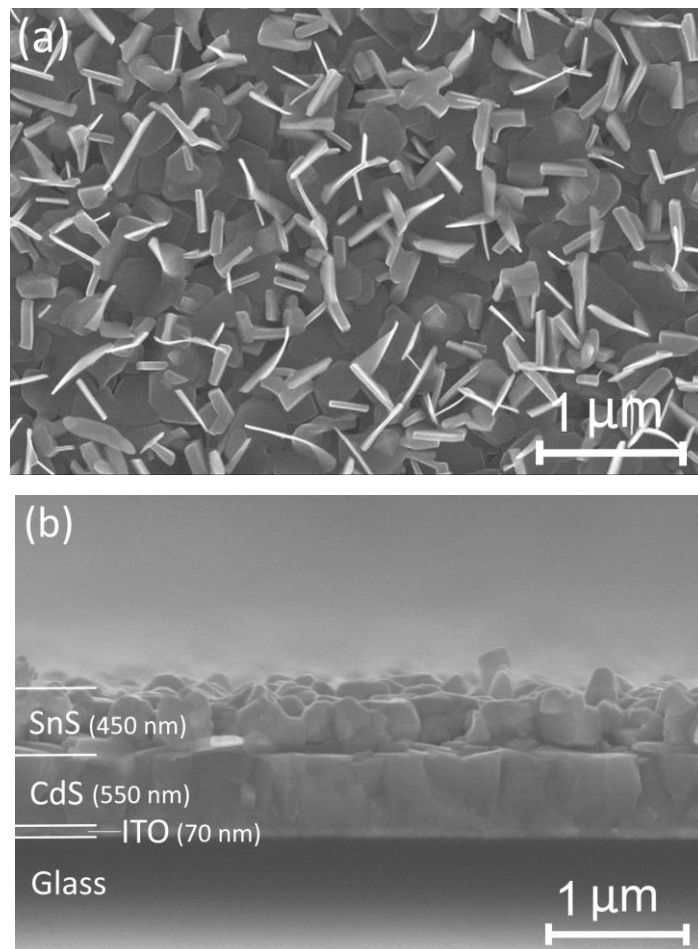


Рисунок 4.1 - Кристалічна структура плівки SnS (а) та фрактограма гетероструктури ITO/CdS/SnS (б)

Аналіз фотографії сколу структури ITO/CdS/SnS (рис. 4.1б) дозволив оцінити товщини отриманих шарів та визначити їх механізм росту. Отримана гетероструктура містить струмопровідний прозорий шар ITO (70 нм), віконний шар CdS (550 нм) та поглинаючий шар SnS (450 нм). Було встановлено, що плівки CdS та SnS росли за стовбчастим механізмом та мали структуру, яка

потрібна для створення високоефективних СЕ на їх основі. Незважаючи на малу товщину плівки SnS, через високий коефіцієнт поглинання (10^4 см^{-1}) [84, 85], цей шар забезпечує достатнє поглинання падаючого сонячного світла у матеріалі. Для порівняння СЕ з рекордною ефективністю 4,4 %, містив плівку SnS з товщиною 500 нм [86]. Слід також відмітити, що отримані плівки не мають порожнеч, пор і тріщин, присутність яких негативно впливає на електричні параметри фотоелектричних перетворювачів [87].

Для того щоб позбутися невірної тлумачення фазового складу гетероструктури ITO/CdS/SnS, що може бути пов'язано з перекриванням піків від різних речовин на рентгенограмах, вимірювання зразків було проведено поетапно, а саме: знято спектри від струмопровідного шару ITO; від структури ITO/CdS; проведено дослідження структури ITO/CdS/SnS.

Аналіз рентгенограм від шару ITO (рис. 4.2а) дозволив виявити відбивання від кристалографічних площин (222), (400) та (441) які відповідають кубічній фазі сполуки $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ (PDF-2 картка № 00-039-1058). На рентгенограмах від двошарової структури ITO/CdS (рис. 4.2б) фіксуються інтенсивні піки (002), (004), (105) та піки з меншою інтенсивністю положення яких добре узгоджується з положенням відбивань від площин (100), (103), (112) CdS з гексагональною структурою (вюрцит) (PDF-2 картка № 00-041-1049). Відбивань від кристалографічних площин кубічної фази сфалериту сполуки CdS, яка також може утворюватись у плівках [11], виявлено не було.

Дифрактограми від гетероструктури ITO/CdS/SnS наведені на рис. 4.2в. Наряду з піками від сполуки ITO та CdS, на спектрах також спостерігається відбивання від кристалографічних площин (101), (040), (131), (212), (251) та (171) які відповідають орторомбічній фазі SnS (PDF-2 картка № 00-014-0620). Крім того було виявлено пік невеликої інтенсивності від площини (260) яка відповідає орторомбічній фазі сполуки Sn_2S_3 (PDF-2 картка № 00-030-1379).

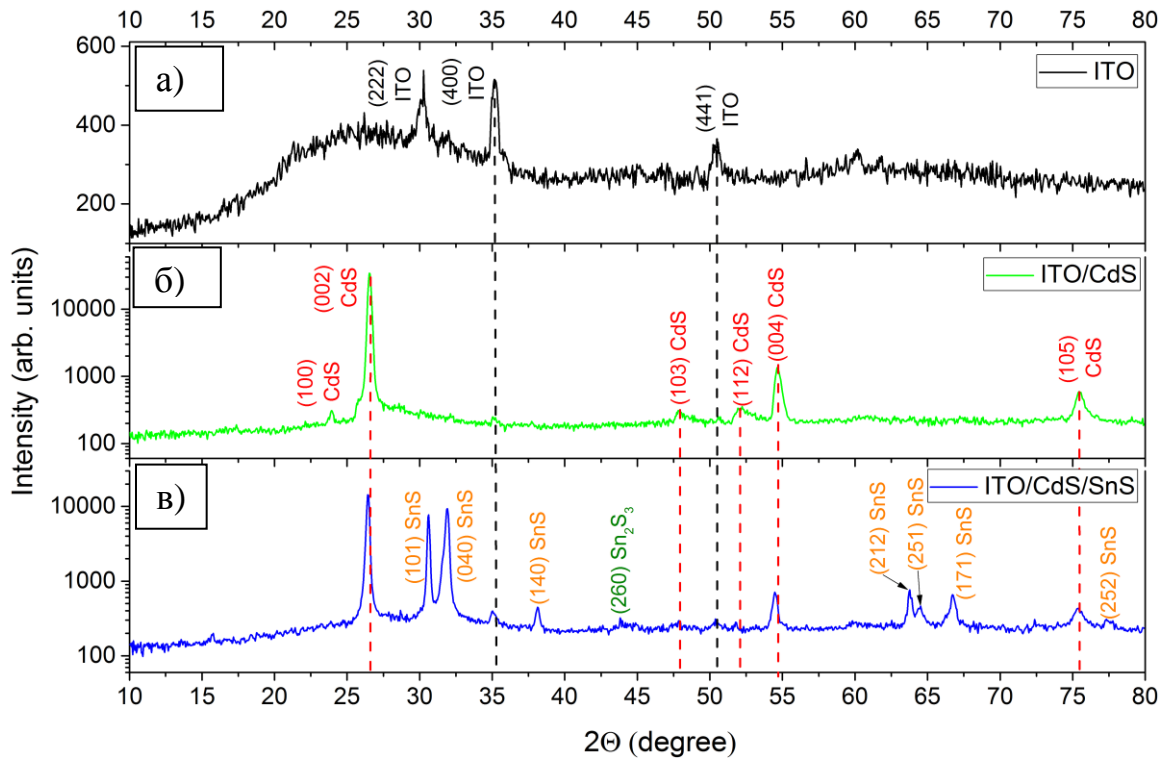


Рисунок 4.2 - Дифрактограми від шарів: ITO (а), ITO/CdS (б) та ITO/CdS/SnS (в)

4.2 Дослідження раманівських спектрів

Для дослідження вібраційних властивостей та фазового складу отриманих шарів був проведений раманівський аналіз зразків. Відомо що цей метод є хорошим доповненням до рентгенівського аналізу у випадку присутності у матеріалі фаз, що дають відбиття на близьких кутах.

На рис. 4.3 представлені раманівські спектри від плівок CdS (а) та SnS (б).

На спектрах від плівки CdS спостерігається чіткий інтенсивний пік на 301 см^{-1} який відповідає поздовжній (LO) оптичній моді фононних коливань 1LO та його фононне повторення 2LO на частоті $603,2 \text{ см}^{-1}$ [29]. Згідно роботі [27] частоти кубічної структури вюрциту співпадають з частотами гексагональної структури сфалериту сполуки CdS, і тому не можуть бути використані для виявлення цих двох структур.

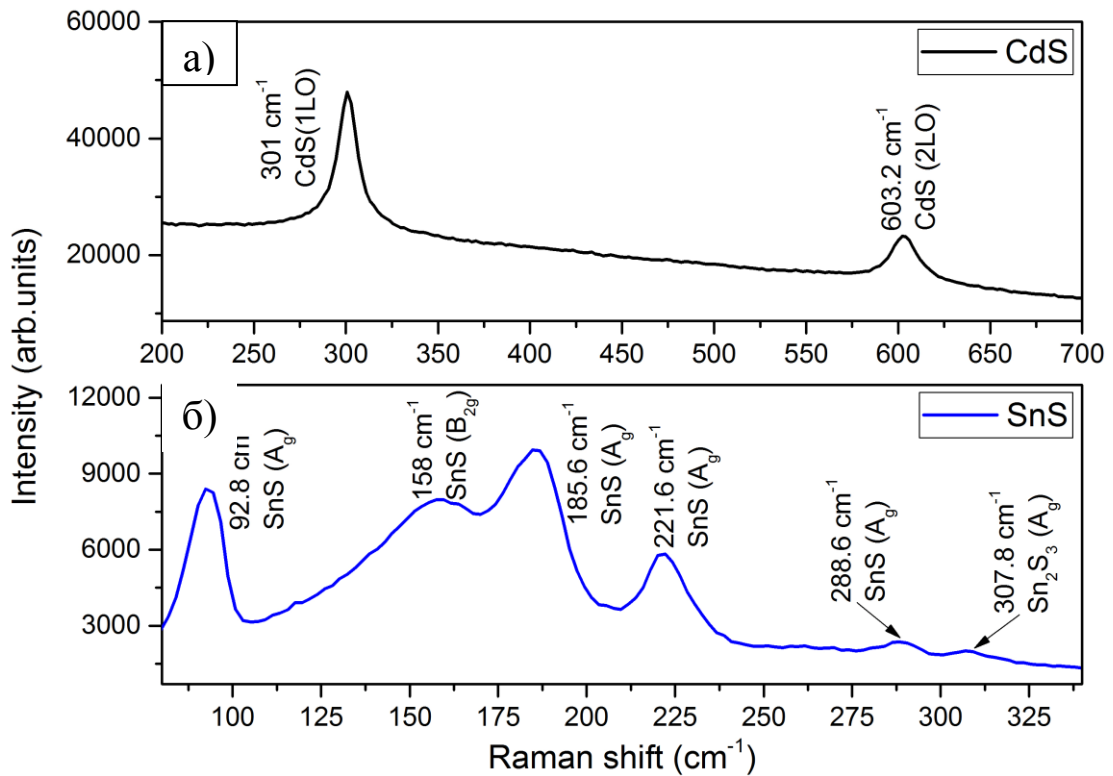


Рисунок 4.3 - Раманівські спектри від плівок CdS (а) та SnS (б).

На раманівських спектрах від плівки SnS спостерігаються піки з частотами 92,8; 185,6; 221,6; та 288,6 cm^{-1} які відповідають коливальній моді A_g сполуки SnS. Наряду з цим було зафіксовано моду B_{2g} сполуки SnS на 158 cm^{-1} . Також був виявлений пік слабкої інтенсивності на 307,8 cm^{-1} якій відповідає моді фононних коливань A_g сполуки Sn_2S_3 .

За результатами рентгеноструктурного та раманівського аналізу досліджених зразків можна зробити висновок, що отриманий шар CdS є однофазним та має гексагональну структуру вюрциту в той час як плівка SnS є переважно однофазною з невеликою кількістю вторинної фази Sn_2S_3 .

4.2 Електричні дослідження

На рис. 4.4 наведено темнову та світлову (на вставці) ВАХ гетеропереходу n-CdS/p-SnS. Як видно з рисунку, темнова ВАХ має типовий діодний вигляд. Коефіцієнт випрямлення струму при напрузі 0,5 В становить 200.

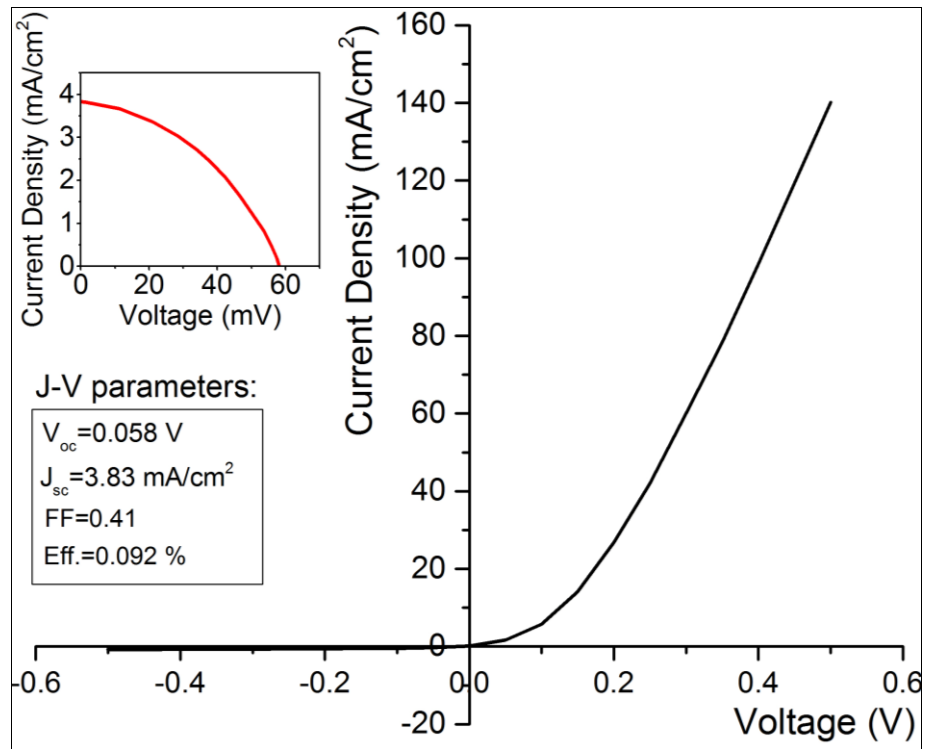


Рисунок 4.4 - Темнова і світлова (на вставці) ВАХ гетеропереходу n-CdS/p-SnS

При освітленні гетероструктура ITO/CdS/SnS показала фотоелектричний ефект. З світлової ВАХ (рис.4.4, вставка) були визначені основні характеристики відповідного СЕ: напруга холостого ходу (V_{oc}) - 0.058 V, густина струму короткого замикання (J_{sc}) - 3.38 mA/cm², фактор заповнення (FF) - 0.41 та ефективність перетворення сонячної енергії (η) 0.092 %. Ці параметри суттєво менші ніж наведені у роботі [88] для СЕ на основі SnS з рекордними характеристиками. Низьке значення V_{oc} може бути пояснено неузгодженістю енергетичних зонних діаграм поглинаючого шару SnS та віконного шару CdS [43]. Малий струм короткого замикання та відповідно низька ефективність СЕ n-CdS/p-SnS можуть бути пов'язані з рекомбінацією згенерованих світлом носіїв струму на границях зерен, дефектах структуру та власних дефектах поглинаючого шару і на його інтерфейсах [88,89].

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень отримані наступні результати:

Методом термічного вакуумного випаровування у КЗО були отримані однофазні плівки SnS_2 які мають гексагональну кристалічну структуру з шириною забороненої зони 2,40 та 2,69 еВ для прямих та непрямих переходів, відповідно. Хімічний склад отриманих плівок був типовим для сполуки SnS_2 та складав $\text{Sn}:\text{S}=0.49$.

Встановлено, що термічний відпал у вакуумі плівок SnS_2 при 500 °С протягом 90 хв приводить до зменшення концентрації сірки у шарах та забезпечує термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. В той час як менша температура та час відпалу приводить до змішаного фазового складу (SnS , SnS_2 та Sn_2S_3) плівок.

Трансформована плівка SnS мала однофазну гексагональну кристалічну структуру з високим коефіцієнтом поглинання 10^4 - 10^5 cm^{-1} у видимому діапазоні. Ширина забороненої зони складала 1,33 та 1,49 еВ для прямих та непрямих переходів, відповідно. Форма та розмір кристалітів після відпалу не змінилися, однак внаслідок випаровування сірки була утворена пориста структура. Хімічний склад трансформованої плівки був такий $\text{Sn}:\text{S}=0.96$. Значення питомого опору складало 10^5 Ом·см.

Була створена гетероперехідна фоточутлива структура ITO/CdS/SnS/Sn на основі трансформованої плівки SnS з параметрами: $U_{oc}=0,35$ В, $I_{sc}=34$ мкА та $FF=0,42$.

Показано, що лазерне опромінення плівок SnS_2 забезпечує випаровування сірки та фазовий перехід до фаз SnS та Sn_2S_3 . Розподіл фаз за глибиною в опроміненіх зразках сильно залежить від інтенсивності лазерного випромінювання.

Встановлено, що опромінення зразків лазером з інтенсивністю $I_1=8,5$ МВт/см² приводить до утворення на поверхні шару SnS . В результаті утворюється двошарова структура SnS/SnS_2 . Опромінені плівки містять невелику кількість фази Sn_2S_3 . Застосування більш інтенсивного опромінення з

інтенсивністю $I_2=11,5 \text{ МВт/см}^2$ приводить до змін хімічного складу всієї плівки та утворення змішаного фазового шару з переважанням фази SnS над фазами SnS₂ та Sn₂S₃. Чітко виражений фазовий поділ (тобто багат шарова структура) при цьому не спостерігається.

Встановлено, що лазерне опромінення може бути ефективно використане для модифікації хімічного та фазового складу тонких плівок Sn_xS_y. Це відкриває нові можливості для створення оптоелектронних пристроїв на базі плівок Sn_xS_y. Згладжування поверхні плівки, що спостерігається під час її опромінення, може призвести до збільшення площі контакту між шарами та зменшення рекомбінації на межах зерен.

Можливість утворення гетеропереходу n-SnS₂/p-SnS за допомогою лазерного опромінення тонкої плівки SnS₂ вимагає додаткового детального експериментального дослідження. Проте попередні результати, є перспективними, оскільки спостерігається діодна поведінка ВАХ опромінених зразків. Подальше покращення продуктивності гетеропереходів n-SnS₂/p-SnS, утворених лазерним опроміненням, можна досягти шляхом оптимізації товщини вихідної плівки SnS₂ та умов лазерного відпалу [90].

Також в процесі досліджень вивчено структуру, фазовий склад та електрофізичні властивості шарів у фоточутливому гетеропереході n-CdS/p-SnS, отриманому методом термічного вакуумного випаровування у КЗО.

Встановлено, що темнові ВАХ гетеропереходу n-CdS/p-SnS мають типовий діодний характер з коефіцієнтом випрямлення струму 200 при напрузі 0,5 В. При освітленні гетероструктура показує фотоелектричний ефект. Відповідний СЕ мав наступні характеристики $V_{oc}=0.058 \text{ В}$, $J_{sc}=3.38 \text{ мА/см}^2$, $FF=0.41$ та $\eta=0.095 \%$.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Sánchez-Juárez A. Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz // *Thin Solid Films*. – 2005. - Vol. 480–481. - P. 452–456.
2. George J. Absorption edge measurements in tin disulphide thin films / J. George, K.S. Joseph // *J Phys D Appl Phys*. – 2000. - Vol. 15. – P. 1109–16.
3. Gowers J.P. Mobility of electrons in SnS₂ single crystals / J.P. Gowers, P.A. Lee // *Solid State Commun*. – 1970. – Vol. 8. – P.1447–1449.
4. Huang Y. Tin Disulfide - An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics / Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski [et al.] // *ACS Nano*. - 2014. – Vol. 8. – P. 10743–10755.
5. Burton L.A. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂ / L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon [et al.] // *Chem Mater*. – 2013. – Vol. 25. – P. 4908–4916.
6. Abass A.K. Optical Parameters of Chemically Deposited Tin Disulphide / A.K. Abass, H.A. Jassim, K.J. Majeid [et al.] // *Phys Stat Sol*. – 1985. – Vol. 129. – P. 129–133.
7. Zhong H. Vertically aligned graphene-like SnS₂ ultrathin nanosheet arrays: Excellent energy storage, catalysis, photoconduction, and field-emitting performances / H. Zhong, G. Yang, H. Song [et al.] // *J Phys Chem C*. – 2012. – Vol. 116. - 9319–9326.
8. Shi C. Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation / C. Shi, Z. Chen, G. Shi [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. – P. 4898–4901.
9. Sankapal B.R. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately 10 cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films / B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande // *Mater Res Bull*. - 2000. – Vol. 35. – P. 2027–2035.

10. Shibata T. Electrical characterization of 2H-SnS₂ single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method / T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura [et al.] // *J Phys Chem Solids*. – 1991. – Vol. 52. – P. 551–553.
11. C. J. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. V. Kosyak, M. S. Desai, and I. Y. Protsenko, “Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review),” *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 3, no. 1 PART2, pp. 274–301, 2011.
12. A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaud, A. Opanasyuk, A. Medvid’, Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 130–139. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.103.
13. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4908–4916. doi:10.1021/cm403046m.
14. Возний А.А., Косяк В.В., Подопригора О.О., Опанасюк А.С. Термічно-індукований фазовий перехід у плівках Sn_xS_y, // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2017"/, Київ, 5-7 квітня 2017 р
15. S. Kodigala, *Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials*, Elsevier, 2013. <https://www.elsevier.com/books/thin-film-solar-cells-from-earth-abundant-materials/kodigala/978-0-12-394429-0>.
16. Kosyak V., Voznyi A., Grase L., Vecstaudža J., Onufrijevs P., Yeromenko Y., Opanasyuk A., Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS₂ thin films and its application in solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017 (in press)
17. Z. Jehl, F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, et all Influence of the surface roughness on CIGS-based solar cell parameters, in: 25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. / 5th World Conf. Photovolt. Energy Conversion, 6-10 Sept. 2010, Val. Spain, 2010: pp. 3428–3431. doi:10.1016/j.solmat.2017.02.031.
18. R.C. Sharma, Y.A. Chang, The S–Sn (Sulfur-Tin) system, *Bull. Alloy*

Phase Diagrams. 7 (1986) 269–273. doi:10.1007/BF02869004.

19. SnS₂ PDF-2 card no. 00-001-1010., n.d.
20. S. Wang, S. Wang, J. Chen, P. Liu, M. Chen, H. Xiong, F. Guo, M. Liu, Influence of the deposition parameters on the properties of SnS₂ films prepared by PECVD method combined with solid sources, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2610. doi:10.1007/s11051-014-2610-0.
21. Sn₂S₃ PDF-2 card no. 00-014-0619, No Title, (n.d.).
22. SnS PDF-2 card no. 00-014-0620., n.d.
23. A.J. Smith, P.E. Meek, W.Y. Liang, Raman scattering studies of SnS₂ and SnSe₂, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 1321–1323. doi:10.1088/0022-3719/10/8/035.
24. H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick, M. Cardona, Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe, *Phys. Rev. B.* 15 (1977) 2177–2183. doi:10.1103/PhysRevB.15.2177.
25. H.R. Chandrasekhar, D.G. Mead, Long-wavelength phonons in mixed-valence semiconductor Sn₂Sn₄S₃, *Phys. Rev. B.* 19 (1979) 932–937. doi:10.1103/PhysRevB.19.932.
26. L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation, *J. Cryst. Growth.* 234 (2002) 683–689. doi:10.1016/S0022-0248(01)01756-0.
27. K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, T. Buonassisi, SnS thin-films by RF sputtering at room temperature, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 7421–7424. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.186.
28. P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1116–1125. doi:10.1002/aenm.201100330.
29. M. Devika, K.T.R. Reddy, N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal, Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films, *J. Appl. Phys.* 100 (2013) 023518 (1-7). doi:10.1063/1.2216790.
30. A.O. Salohub, O. V. Klimov, A.A. Voznyi, O.P. Manzhos, Morphology, chemical composition and optical properties of Zn₂SnO₄ films obtained by pulsed

spray pyrolysis, in: 2016 Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop., IEEE, 2016: p. 01NTF23-1-01NTF23-5. doi:10.1109/NAP.2016.7757256.

31. W. Seo, S. Shin, G. Ham, J. Lee, S. Lee, H. Choi, H. Jeon, Thickness-dependent structure and properties of SnS₂ thin films prepared by atomic layer deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 31201. doi:10.7567/JJAP.56.031201.

32. S. Cheng, H. Zhang, Influence of thickness on structural and optical properties of evaporated tin sulphide films, *Micro Nano Lett.* 6 (2011) 473. doi:10.1049/mnl.2011.0072.

33. K. Tulasi, R. Reddy, G. Sreedevi, R.W. Miles, Thickness Effect on the Structural and Optical Properties of SnS₂ Films Grown by CBD Process, *J. Mater. Sci. Eng. A.* 3 (2013) 182–186. doi:10.1155/2013/528724.

34. M.S. Selim, M.E. Gouda, M.G. El-Shaarawy, A.M. Salem, W.A. Abd El-Ghany, Effect of thickness on optical properties of thermally evaporated SnS films, *Thin Solid Films.* 527 (2013) 164–169. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.019.

35. M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T.R. Reddy, Thickness effect on the physical properties of evaporated SnS films, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) H67–H73. doi:10.1149/1.2398816.

36. M. Ristov, G. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, Chemical deposition of TIN(II) sulphide thin films, *Thin Solid Films.* 173 (1989) 53–58. doi:10.1016/0040-6090(89)90536-1.

37. P. Tyagi, A.G. Vedeshwar, Anisotropic optical band gap of (102)- and (002)-oriented films of red HgI₂, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 245315. doi:10.1103/PhysRevB.63.245315.

38. H. Safak, M. Merdan, Ö.F. Yüksel, Dispersion analysis of SnS and SnSe, *Turkish J. Phys.* 26 (2002) 341–347.

39. M. Patel, A. Chavda, I. Mukhopadhyay, J. Kim, A. Ray, Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity, *Nanoscale.* 8 (2016) 2293–303. doi:10.1039/c5nr06731f.

40. R.E. Banai, L.A. Burton, S.G. Choi, F. Hofherr, T. Sorgenfrei, A. Walsh, B. To, A. Cröll, J.R.S. Brownson, Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal SnS, *J.*

Appl. Phys. 116 (2014). doi:10.1063/1.4886915.

41. L.A. Burton, T. Whittles, D. Hesp, W.M. Linhart, J.M. Skelton, B. Hou, R. Webster, G. O'Dowd, C. Reece, D. Cherns, D.J. Fermin, T. Veal, V. Dhanak, A. Walsh, Electronic and optical properties of single crystal SnS₂: an earth-abundant disulfide photocatalyst, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 1312–1318. doi:10.1039/C5TA08214E.

42. C. Manoharan, K. Santhosh Kumar, S. Dhanapandian, G. Kiruthigaa, K.R. Murali, Preparation and physical investigations on sprayed Sn_xS_y thin films for solar cell applications, *Nanosci. Eng. Technol.* 11 (2011) 263–268. doi:10.1109/ICONSET.2011.6167934.

43. T.J. Whittles, L.A. Burton, J.M. Skelton, A. Walsh, T.D. Veal, V.R. Dhanak, Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃: Experiment and Theory, *Chem. Mater.* 281 (2016) 3718–3726. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00397.

44. N. Barreau, J.C. Bernede, S. Marsillac, A. Mokrani, Study of low temperature elaborated tailored optical band gap beta-In₂S_{3-3x}O_{3x} thin films, *J. Cryst. Gr.* 235 (2002) 4390–449. doi:10.1016/S0022-0248(01)02040-1.

45. Подопригора О.О., Возний А.А., Фролов А.І., Опанасюк А.С. ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛІВОК SnS₂ на їх оптичні властивості // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2017), Суми, 17-21 квітня 2017 р.

46. M. Devika, N.K. Reddy, F. Patolsky, K.R. Gunasekhar, Ohmic contacts to SnS films: Selection and estimation of thermal stability, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 124503. doi:10.1063/1.3041622.

47. A. Voznyi, V. Kosyak, A. Opanasyuk, N. Tirkusova, L. Grase, A. Medvids, G. Mezinskis, Structural and electrical properties of SnS₂ thin films, *Mater. Chem. Phys.* 173 (2016) 52–61. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.036.

48. J. Vijayarajasekaran, K. Vijayakumar, Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of Tin Disulphide Thin Films, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 4 (2015) 231–235.

49. C.D. Lokhande, A chemical method for tin disulphide thin film deposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 23 (1990) 1703–1705. doi:10.1088/0022-3727/23/12/032.

50. B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande, Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately 10 cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 2027–2035. doi:10.1016/S0025-5408(00)00405-0.
51. B. Thangaraju, P. Kaliannan, Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of SnS and SnS₂ Thin Films, *J. Phys. D - Appl. Phys.* 33 (2000) 1054–1059. doi:10.1088/0022-3727/33/9/304.
52. H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 35 (1994) 325–331. doi:10.1016/0927-0248(94)90158-9.
53. P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400496(1-7). doi:10.1002/aenm.201400496.
54. L.A. Burton, A. Walsh, Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 17–20. doi:10.1063/1.4801313.
55. T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, K. Higuchi, SnS thin film solar cells with Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 1–5. doi:10.1063/1.4804603.
56. P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. Bok Kim, J. Heo, L. Sun, H. Hejin Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, R.G. Gordon, Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 53901. doi:10.1063/1.4789855.
57. W. Hsu, C.M. Sutter-Fella, M. Hettick, L. Cheng, S. Chan, Y. Chen, Y. Zeng, M. Zheng, H.-P. Wang, C.-C. Chiang, A. Javey, Electron-Selective TiO₂ Contact for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells, *Sci. Rep.* 5 (2015) 16028. doi:10.1038/srep16028.
58. M. Werner, D. Keller, S.G. Haass, C. Gretener, B. Bissig, P. Fuchs, F. La Mattina, R. Erni, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, Enhanced carrier collection from CdS passivated grains in solution processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2015) 150518121124006. doi:10.1021/acsami.5b02435.

59. H.S. An, Y. Cho, S.J. Park, H.S. Jeon, Y.J. Hwang, D. Kim, B.K. Min, Cocktails of paste coatings for performance enhancement of CuInGaS₂ thin-film solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 888–93. doi:10.1021/am404164b.
60. P. Dai, G. Zhang, Y. Chen, H. Jiang, Z. Feng, Z. Lin, J. Zhan, Porous copper zinc tin sulfide thin film as photocathode for double junction photoelectrochemical solar cells, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3006. doi:10.1039/c2cc17652a.
61. N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, C.D. Lokhande, R. Sharma, Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 421–426. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.108.
62. S.K. Panda, a. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri, Optical properties of nanocrystalline SnS₂ thin films, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 576–583. doi:10.1016/j.materresbull.2006.06.028.
63. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, Springer Science & Business Media, 2012. <https://books.google.com/books?id=wq7eBwAAQBAJ&pgis=1> (accessed October 19, 2015).
64. E. Nam, Y.-H. Kang, D.-J. Son, D. Jung, S.-J. Hong, Y.S. Kim, Electrical and surface properties of indium tin oxide (ITO) films by pulsed DC magnetron sputtering for organic light emitting diode as anode material, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) S129–S132. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.060.
65. R.N. Chauhan, R.S. Anand, J. Kumar, Structural, electrical and optical properties of radio frequency sputtered indium tin oxide thin films modified by annealing in silicon oil and vacuum, *Thin Solid Films*. 556 (2014) 253–259. doi:10.1016/j.tsf.2014.02.023.
66. C.R. Whitehouse, A.A. Balchin, Polytypism in tin disulphide, *J. Cryst. Growth*. 47 (1979) 203–212. doi:10.1016/0022-0248(79)90243-4.
67. P.M. Nikolic, P. Mihajlovic, B. Lavrencic, Splitting and coupling of lattice modes in the layer compound SnS, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) L289–

L292. doi:10.1088/0022-3719/10/11/003.

68. P. Jain, P. Arun, Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films, *Thin Solid Films*. 548 (2013) 241–246. doi:10.1016/j.tsf.2013.09.089.

69. K.A. Alim, V.A. Fonoberov, A.A. Balandin, Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 053103. doi:10.1063/1.1861509.

70. R.C. Teixeira, I. Doi, M.B.P. Zakia, J.A. Diniz, J.W. Swart, Micro-Raman stress characterization of polycrystalline silicon films grown at high temperature, *Mater. Sci. Eng. B*. 112 (2004) 160–164. doi:10.1016/j.mseb.2004.05.025.

71. Q. Zai-Xiang, S. Yun, H. Wei-Yu, L. Wei, H. Qing, L. Chang-Jian, Raman scattering of polycrystalline GaSb thin films grown by the co-evaporation process, *Chinese Phys. B*. 18 (2009) 2012–2015. doi:10.1088/1674-1056/18/5/047.

72. C. Julien, H.S. Mavi, K.P. Jain, M. Balkanski, C. Perez-Vicente, J. Morales, Resonant Raman scattering studies of SnS₂ crystals, *Mater. Sci. Eng. B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* 23 (1994) 98–104. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=4033974> (accessed December 25, 2015).

73. A.K. Garg, Concentration dependent vibrational mode behaviour in the mixed crystal system SnS_xSe_{2-x}, *J. Mol. Struct.* 247 (1991) 47–60. doi:10.1016/0022-2860(91)87062-M.

74. D.G. Mead, J.C. Irwin, Raman spectra of SnS₂ and SnSe₂, *Solid State Commun.* 20 (1976) 885–887. doi:10.1016/0038-1098(76)91297-7.

75. L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on Glass, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1792–1799. doi:10.1021/cm990005z.

76. A.K. Abass, K.J. Majeid, H.A. Jassim, W.A. Murad, Optical properties of chemically deposited tin disulfide coatings, *Solid State Commun.* 57 (1986) 805–808. doi:10.1016/0038-1098(86)90180-8.

77. A. Sanchez-Juarez, A. Ortiz, Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced

chemical vapour deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 931–937. doi:Pii S0268-1242(02)32822-0\nDoi 10.1088/0268-1242/17/9/305.

78. K.T. Ramakrishna Reddy, G. Sreedevi, K. Ramya, R. Miles, Physical properties of Nano-crystalline SnS₂ layers grown by chemical bath deposition, *Energy Procedia*. (2012). <http://nrl.northumbria.ac.uk/8186/> (accessed February 4, 2016).

79. R.H. Williams, R.B. Murray, D.W. Govan, J.M. Thomas, E.L. Evans, Band structure and photoemission studies of SnS₂ and SnSe₂ . I. Experimental, *J. Phys. C Solid State Phys.* 6 (1973) 3631–3642. doi:10.1088/0022-3719/6/24/022.

80. S.G. Patil, R.H. Tredgold, Electrical and photoconductive properties of SnS₂ crystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 4 (2002) 718–722. doi:10.1088/0022-3727/4/5/312.

81. J. George, C.K.V. Kumari, Electrical characterization of tin disulphide crystals, *Solid State Commun.* 49 (1984) 103–106.

82. B.L. Sharma, Chapter 1 Ohmic Contacts to III-V Compound Semiconductors, *Semicond. Semimetals.* 15 (1981) 1–38. doi:10.1016/S0080-8784(08)60284-7.

83. K. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, L. Amalraj, Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 929–935. doi:10.1007/s10854-010-0239-z.

84. M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, V.I. Perekrestov, V.V. Kosyak and al Morphological, structural, compositional properties and IR-spectroscopy of CdSe films deposited by close-spaced vacuum sublimation / *Vacuum.* - Vol.119. - P.81-87 – 2015.

85. V.V. Kosiak, Ya.V. Znamenshchykov, A. Čerškus [et al.] Composition dependence of structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xTe thick films obtained by the close-spaced sublimation / *Journal of Alloys and Compounds.* - No. 682. - P. 543–551- 2016.

86. S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, M. Prashantha, C. Kumar, and K. Ramesh, “Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films,” *Thin*

Solid Films, vol. 545, pp. 543–547, 2013.

87. Voznyi A., Yeromenko Yu., Kosyak V., Shpetnyi I., Kolesnyk M., Opanasyuk A., Iatsunskyi I., The Photovoltaic Effect of SnS/CdS heterostructures, Proceeding of the 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017), September 10-15, 2017

88. N. P. Klochko, G. S. Khrypunov, N. D. Volkova, V. R. Kopach, A. V. Momotenko, and V. N. Lyubov, “Structure and Properties of Electrodeposited Films and Film Stacks for Precursors of Chalcopyrite and Kesterite Solar Cells,” vol. 48, no. 4, pp. 539–548, 2014.

89. D. Nam *et al.*, “Composition variations in Cu₂ZnSnSe₄ thin films analyzed by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, particle induced X-ray emission, photoluminescence, and Raman spectroscopy,” *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 109–113, 2014.

90. Патент на корисну модель №116965. Заявка у 2016 13358 від 12.06.2017 «Спосіб отримання тонкоплівкових гетероперехідних структур n-SnS₂/p-SnS методом лазерного опромінення вихідного матеріалу SnS₂»