

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.ф.–м.н., професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Створення та оптимізація властивостей фоточутливих елементів на основі

плівки сульфідів (оксидів) олова та цинку (SnS_2/SnS , $\text{ZnO(S)}/\text{SnS}$)

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ПІСЛЯРОСТОВОЇ

ОБРОБКИ ПЛІВОК СУЛЬФІДІВ(ОКСИДІВ) ОЛОВА ТА ЦИНКУ (SnS_2 ,

SnS , ZnO(S) , Zn(Mg))

(проміжний)

Начальник НДЧ

к. ф.–м. н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

к. ф.–м. н.,

В.В. Косяк

2016

Рукопис закінчено 30 грудня 2016 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,

протокол від 2016.11.24 № 3

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: кандидат фіз.–мат. наук, (2016.12.30)	В.В. Косяк Вступ, висновки, Розділи 1, 2, 3
канд. фіз.–мат. наук (2016.12.30)	М.М. Колесник Висновки, Розділи 1, 2, 3
канд. фіз.–мат. наук (2016.12.30)	М.М. Іващенко Розділи 2, 3
Аспірант (2016.12.30)	Я.В. Знаменщиков Розділи 1, 2
Аспірант (2016.12.30)	А.А. Возний, Розділи 2, 3, висновки
Аспірант (2016.12.30)	С.М. Мальченков, Розділ 2
Студент (2016.12.30)	Р.Г. Храпай підрозділи 1.2, 2.1, оформлення
Студент (2016.12.30)	О.О. Подопригора підрозділи 2.2, 2.3, оформлення

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 25 стор., 9 рис., 3 табл., 29 літературних джерел.

Об'єкт досліджень: структурні властивості плівок сульфідів олова та цинку отриманих при різних умовах.

Предмет досліджень: вплив фізико-технологічних умов отримання на структурні властивості плівок сульфідів олова

Мета роботи: Покращення технології отримання однофазних плівок SnS_2 і SnS , шляхом удосконалення технологій термічного випаровування у КЗО (вакуумний метод) та розробки методики отримання даних плівок методом спреї-піролізу (безвакуумний метод). Розробка комплексних підходів до вивчення впливів умов одержання плівок на їх структурні властивості. В результаті це дасть можливість визначити оптимальні фізико-технологічні умови отримання високотекстурованих однофазних конденсатів з низьким рівнем мікродеформацій, малою концентрацією дефектів пакування та дислокацій в об'ємі зерен, придатних для приладового використання.

СПОЛУКИ A_4B_6 , SnS_2 , SnS , ПЛІВКИ, ТЕРМІЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ, МОРФОЛОГІЯ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, СТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД,

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Sn_xS_y ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ	7
1.1 Фізичні властивості та застосування плівок Sn_xS_y	7
1.2 Методи отримання плівок Sn_xS_y	9
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	11
2.1 Одержання плівок Sn_xS_y методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі	11
2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків ...	12
2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень	13
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SnS_2	15
ВИСНОВКИ.....	22
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	23

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

ЗЗ – заборонена зона

СЕ – сонячний елемент

ОКР – області когерентного розсіювання

ВСТУП

Бінарна система Sn_xS_y має значний потенціал для дослідників, оскільки вони є потенційними кандидатами для оптоелектронних пристроїв, таких як фотоприймачі, сонячні елементи, тонкоплівкові транзистори та ін. [1-3].

Зокрема ширина забороненої зони 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 забороненої зони для дисульфиду олова змінюється в діапазоні $E_g = 2,12-2,44$ eV в залежності від методу отримання матеріалу [4-8]. Матеріал SnS_2 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 тонко плівкових сонячних технологіях. SnS_2 може розглядатися як альтернативний матеріал для заміни на традиційний віконний шар 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 сполук сульфідів олова надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду та покращить електричні характеристики шарів.

РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Sn_xS_y ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Фізичні властивості та застосування плівок Sn_xS_y

Бінарна система Sn_xS_y має значний потенціал використання в оптоелектроніці та геліоенергетиці. Зокрема, сполука SnS_2 *n*-типу провідності є перспективним матеріалом для створення віконних шарів СЕ через високу рухливість носіїв заряду і широку заборонену зону 2,24 еВ [1–3]. У той же час напівпровідникова сполука SnS , що має провідність *p*-типу, має унікальні властивості, які обумовлюють її застосування в геліоенергетиці, як поглинаючий шар фотоперетворювачів, замість традиційних шарів CdTe , CuInSe_2 (CIS), та Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSS) [11, 12]. Це обумовлено тим, що цей матеріал має близьке до оптимуму Шоклі-Квайсера значення ширини забороненої зони ($E_g=1,35$ еВ) та високий коефіцієнт поглинання світла ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) [12]. Саме тому теоретична ефективність СЕ на основі шарів SnS може досягати 32%. Іншими важливими перевагами сполуки Sn_xS_y є низька вартість компонентів, широка розповсюдженість у земній корі та їх не токсичність [2]. Також протилежний тип провідності матеріалу SnS та SnS_2 відкриває можливості для формування гетероструктур *p*- SnS/n - SnS_2 . Незважаючи на це максимальна ефективність СЕ на основі SnS у наш час становить тільки 4,4% [13]. Такий низький ККД пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу за рахунок утворення дефектів різного типу та сторонніх фаз (включаючи оксидні), які є ефективними рекомбінаційними центрами для генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду.

Сполука SnS має орторомбічну кристалічну структуру яка представлена на рис. 1.1.

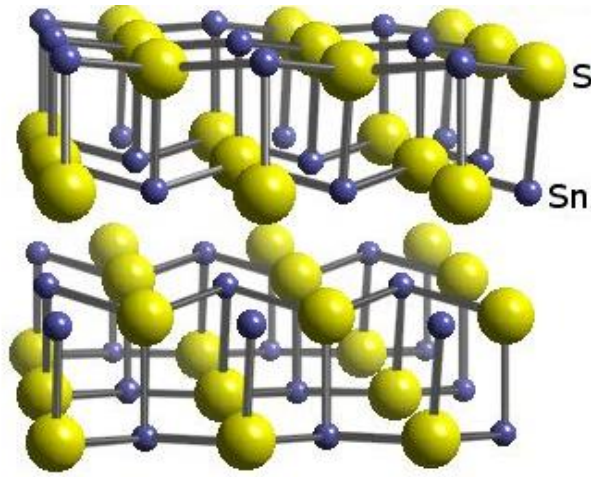


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура сполуки SnS

Параметрами елементарної комірки сульфідру олова складають: $a = 0,385$, $b = 1,142$ та $c = 0,438$ нм. Початкова температура плавлення становить $T_s = 1153$ К. Матеріал у природі зустрічається чорно-коричневого або сірого кольорів. В той час як сполука SnS_2 має гексагональну структуру (рис.1.2) з параметрами елементарної комірки $a=0.3637$ нм; $c=0.5743$ нм.

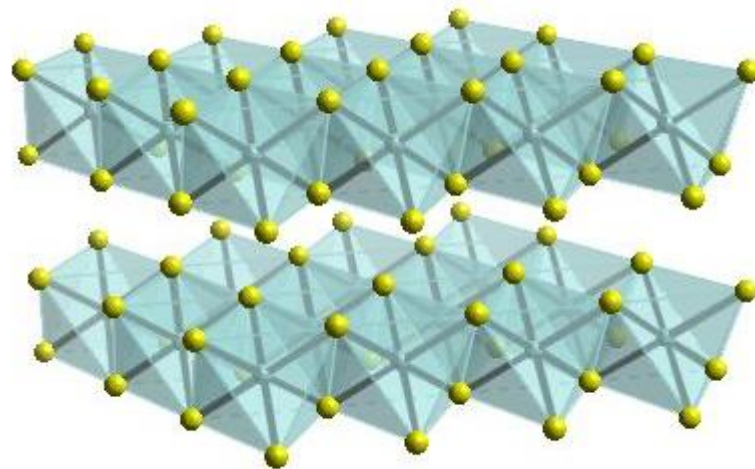


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура сполуки SnS_2

Температура плавлення матеріалу складає $T_{\text{п}} = 873$ К. Колір матеріалу – жовтий.

1.2 Методи отримання плівок Sn_xS_y

1.2.1 Метод спів-випарування для отримання плівок Sn_xS_y

В роботі [14] тонкі плівки SnS виготовлялись методом спів-випарування компонентів на скляних підкладках при температурі що змінювалася від 473 К до 673 К.

Система осадження містить камеру під'єднану до вакуумної системи, що дозволяє працювати у вакуумі 10^{-4} Па, два човники (для випарування Sn і S) і прилад для вимірювання товщини (Max-tec TM-400) з кварцовим кристалом. Температуру підкладки контролювали за допомогою контролера Eurotherm 900C PID. Товщину плівки S не вимірювали оскільки сірка не конденсується на кварц в умовах росту плівок SnS. Хімічний склад плівок SnS визначався температурою випарування та/або співвідношенням потоків сірки та олова, які випарувались.

Для визначення оптимальних умов конденсації, плівки SnS отримували у широкому діапазоні температури підкладки та швидкості осадження (параметри зазначені у таблиці 1.1).

Вплив режимів осадження на значення оптичної ширини забороненої зони шарів і структурно-фазові особливості конденсатів були визначені за допомогою вимірювання спектрів пропускання і дослідження рентгено-структурного аналізу (РСА), які здійснювалися за допомогою спектрофотометра VIS -IR Oriel і дифрактометра Shimadzu 6000.

Оптичні константи (показник заломлення n , коефіцієнт поглинання, ширина забороненої зони E_g) фаз SnS та SnS_2 визначались із спектральних вимірювань шляхом числових розрахунків. Тип провідності плівок SnS визначався за допомогою термоелектричного методу.

Таблиця 1.1 – Діапазон зміни параметрів осадження плівок SnS при спільному випаровуванні компонентів

Параметри осадження	Діапазон
Температура підкладки (К)	473-673
Температура випаровування S (К)	423-4430
Швидкість осадження Sn (нм/с)	0,07-0,25
Відношення маси S до маси Sn	2-20

1.2.2 Метод термічного вакуумного випаровування у КЗО для отримання плівок SnS₂

В роботі [15] авторами були отримані шари SnS₂ при різних температурах випарника. В якості вихідного матеріалу, для отримання шарів дисульфиду олова, була використана шихта SnS₂, випаровування якої здійснювалось при температурах випарника $T_e = 853$ та 923 К. Шари були отримані на скляні підкладки. Відстань між випарником та підкладкою становила 0,5 см. Час осадження шарів складав 1 год. Температура підкладки змінювалась в діапазоні $T_s = 633 - 763$ К. Отримання шарів відбувалось в інертному газі N₂ для того, щоб уникнути їх окиснення. Було встановлено, що хімічний склад шару отриманого при $T_e = 853$ К був близький до стехіометричного та його ширина забороненої зони складала 2.08 еВ, що типовою для сполуки SnS₂. До того ж отриманий шар був полікристалічним.

Основними недоліками даного рішення є тривалий час отримання шарів (1 год.).

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Одержання плівок Sn_xS_y методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі

Як було показано вище, існують різні методи отримання тонко-плівкових структур, але метод термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі має серед них ряд переваг, оскільки може бути використаний для отримання високоякісних плівкових сполук A_4B_6 , придатних для приладового використання.

Плівки дисульфиду олова були отримані методом термічного вакуумного випаровування стехіометричної шихти SnS_2 у КЗО на скляні підкладки покриті струмопровідним шаром ІТО ($\text{SnO}_2+\text{In}_2\text{O}_3$), які попередньо очищають в ультразвуковій ванні у розчині етилового, ізопропілового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв в кожному. Осадження шарів проводилось у вакуумній установці ВУП-5М при тиску залишкових газів у камері не більше ніж $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Температура підкладки та випарника змінювались з метою визначення оптимальних умов отримання якісних плівок. Схематичне зображення та 3-d модель системи для випаровування шихти дисульфиду олова представлена на рис. 2.1. [16].

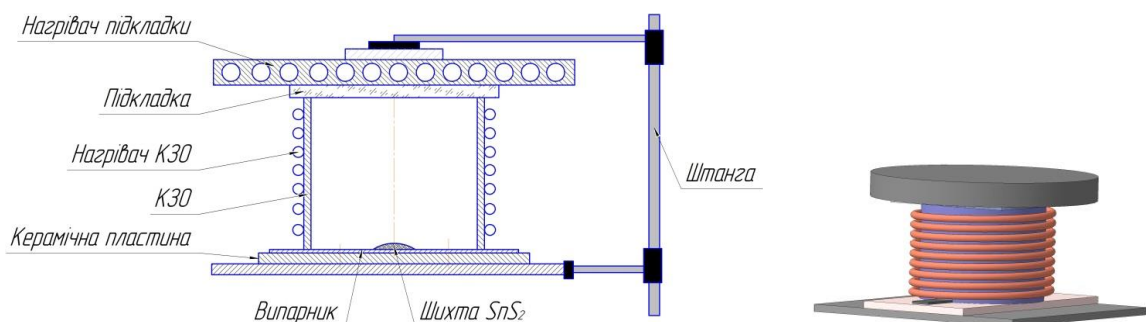


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення та 3-d модель системи для випаровування сполуки Sn_xS_y

З метою покращення контролю умов отримання тонких плівок проведена модернізація системи для їх отримання у КЗО, зокрема було розроблено

багатоканальний пристрій для контролю та індикації температурних режимів отримання плівок. Схематичне зображення системи представлено на рис. 2.2.

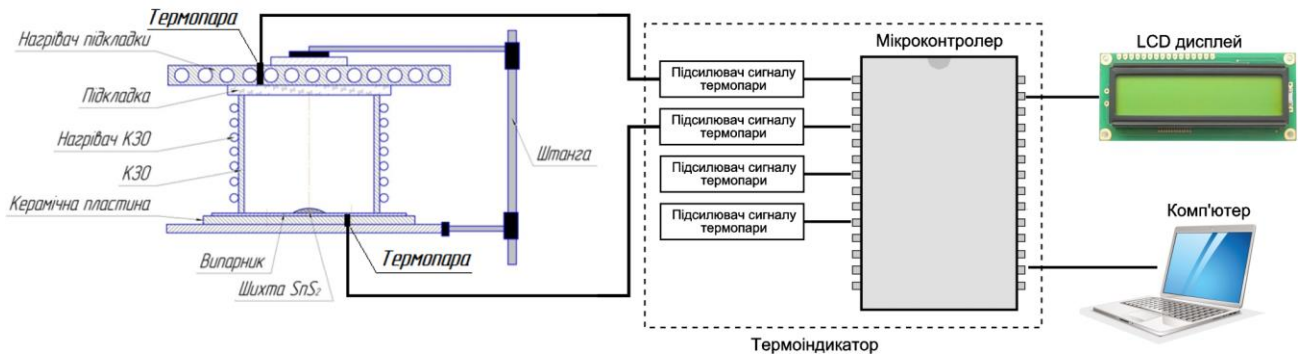


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення пристрою для контролю та індикації температурних режимів.

2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків

Морфологія поверхні та хімічний склад отриманих зразків був досліджений за допомогою скануючого електронного мікроскопа (FEI Nova NanoSEM 650 Schottky) з інтегрованим енергодисперсійним спектрометром (EDS). 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:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)} \quad (2.1)$$

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} .

2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень

Визначення структурно-фазового стану плівок дисульфиду олова проводилися на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07. Система автоматизації ДРОН-4 заснована на мікропроцесорному контролері, який забезпечує управління гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК. При зйомці використовувалося випромінювання CuK_α (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування по Бреггу-Брентано $\theta-2\theta$ (2θ – брегговский кут). Значення сили струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА і 40 кВ. Зйомка зразків проводилася в режимі безперервної реєстрації (швидкість – $1^\circ / \text{хв}$), діапазон кутів 2θ від 10° до 80° . Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin для попередньої обробки. Ідентифікація кристалічних фаз проводилася за допомогою програмного забезпечення Match! та використання бази даних Crystallography Open Database (COD) [17].

Сталі ґратки a , c були знайдені методом Нельсона – Ріллі та розраховані за формулами:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2} \quad (2.2)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2} \quad (2.3)$$

Лінійна апроксимація отриманих точок проводилися з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету Origin. Описаний метод дозволяє знайти сталі ґратки матеріалу з точністю 0,002% та

0,001%.

Середній розмір (L) областей когерентного розсіювання (ОКР) був визначений за уширенням дифракційних ліній. Для розрахунку була використана формула Дебая-Шеррера [18]:

$$L = \frac{0,94 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (2.4)$$

де λ - довжина монохроматичної хвилі, b – фізична ширина піку на половині висоти лінії, θ - кут дифракції.

Методикою Харріса оцінювалась текстура плівок [18]. При цьому полюсна густина розраховувалась за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})} \quad (2.5)$$

де I_i, I_{0i} , - інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону; N - кількість ліній, що присутні на рентгенограмі.

Після цього будувалися залежності $P_i - (hkl)$ та $P_i - \varphi$, де φ - кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) – індекси Міллера.

Орієнтаційний фактор був розрахований за формулою:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2} \quad (2.6)$$

РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SnS₂

Плівки дисульфїду олова були отримані методом термічного вакуумного випаровування шихти SnS₂ у КЗО. Нанесення шарів проводилося у вакуумній установці ВУП-5М при тиску залишкових газів у камері не більше ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Випаровування стехіометричної шихти SnS₂ гексагональної фази відбувалося на скляні підкладки покриті Мо. Товщина шару молібдену становить $d=500$ нм. В якості випарника використовувалась вольфрамова стрічка. Температура випарника при нанесенні плівок SnS₂ складала $T_e=948$ К. Температура підкладки змінювалась в діапазоні $T_s = 473 - 723$ К. Час осадження плівок становив $t=4$ хв. [17, 19].

На рис. 3.1 зображено морфологію поверхні та типова фрактограма тонких шарів дисульфїду олова. Встановлено, що плівки отримані в інтервалі температур $473 < T_s < 723$ К є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин. Середній розмір пластин (d) змінюється в діапазоні 0,7 - 1,2 мкм при зміні температури підкладки (табл.3.1) [19].

Таблиця 3.1 – Середній розмір (d) кристалітів при різній T_s

T_s, K	$d, \text{мкм}$
473	1
523	1
623	0,7
673	0,8
723	1,2

Товщина пластин (h) складає приблизно 100 нм. Подібна форма кристалітів спостерігалась у роботах [12, 20, 21]. Товщина шарів SnS₂ була визначена шляхом фотографування поверхні сколу плівки. На рис. 3.1 (є) зображена типова фрактограма плівки дисульфїду олова. Товщина складала в середньому $L = 1$ мкм.

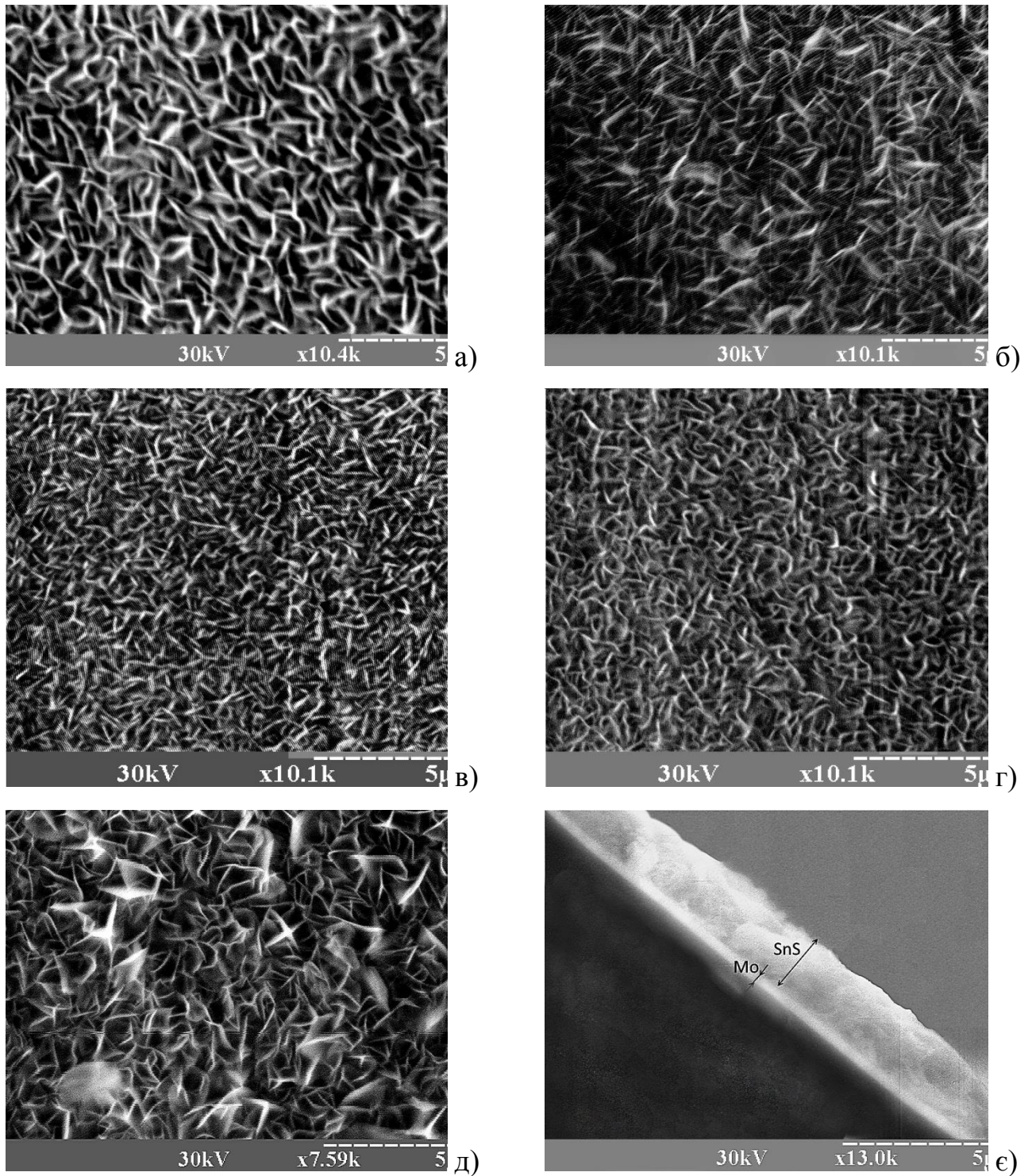


Рисунок 3.1 – Кристалічна структура поверхні плівок SnS_2 та типова фрактограма сколу плівки (є). Температура підкладки $T_s=473$ (а); 523 (б); 623 (в); 673 (г); 723 (д);

Сканування поверхні плівок показало, що вони є однорідними за складом по всій площі. Одержані спектри EDAX у подальшому були використані для визначення атомних концентрацій компонентів у шарах. Встановлено, що всі

досліджені плівки мали склад достатньо близький до стехіометричного (35 ат. % Sn та 65 ат. % S відповідно). Ці данні добре корелюють з даними наведеними у роботах [22-24], для плівок отриманих методом спреї-піролізу. Хоча для шарів SnS₂, нанесених термічним вакуумним випаровуванням, авторами [8] були отримані плівки з надлишком сірки.

Дифрактограми від шихти та плівок SnS₂ отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис. 3.2. Аналіз рентгенограм показав, що на дифрактограмах від шарів SnS₂ фіксуються відбиття від кристалографічних площин (001), (100), (002), (011), (003), (110), (111), (004) для гексагональної, (103), (202), (011), (305) орторомбічної та (101), (211) кубічної фази. Положення цих піків добре узгоджується з даними COD для фаз SnS₂, Sn₂S₃ та Mo (картки № 96-900-0614, 96-901-1237, 96-900-8544 відповідно). Домінуючим за інтенсивністю було відбиття від кристалографічних площин (001), (100) та (002) гексагональної фази дисульфиду олова. Таким чином, плівки одержані в інтервалі температур 473 < T_s < 723 K в основному містять гексагональну фазу SnS₂. Одночасно в шарах виявлена невелика кількість сполуки Sn₂S₃ з орторомбічною структурою [19].

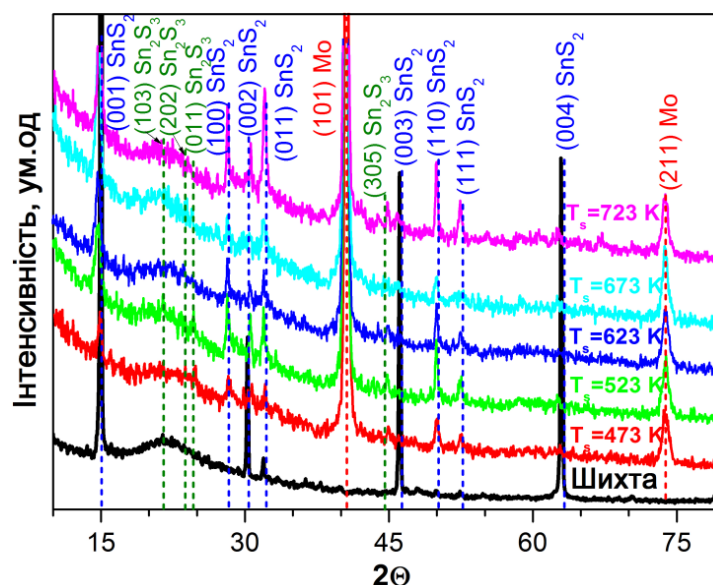


Рисунок 3.2 – Дифрактограми від шихти та зразків отриманих при різній температурі підкладки

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур (рис. 3.3) дозволили визначити у плівках SnS_2 з гексагональною структурою аксіальну текстуру росту $[002]$, досконалість якої залежала від режимів отримання плівок. Цей напрям співпадає з напрямом найбільш швидкого росту кристалітів. Подібна текстура росту для плівок SnS_2 також спостерігалася дослідниками у роботах [23, 26, 27]. Залежність орієнтаційного фактору від температури підкладки для плівок з гексагональною фазою представлена на вставці рис. 4. Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є дуже високою (для $T_s=473$ К $f=3,66$) та зменшує своє значення до $T_s=675$ К, а потім досконалість текстури покращується зі збільшенням температури підкладки. Такий характер залежності також спостерігався авторами при дослідженні халькогенідів сполук групи A_2B_6 [28].

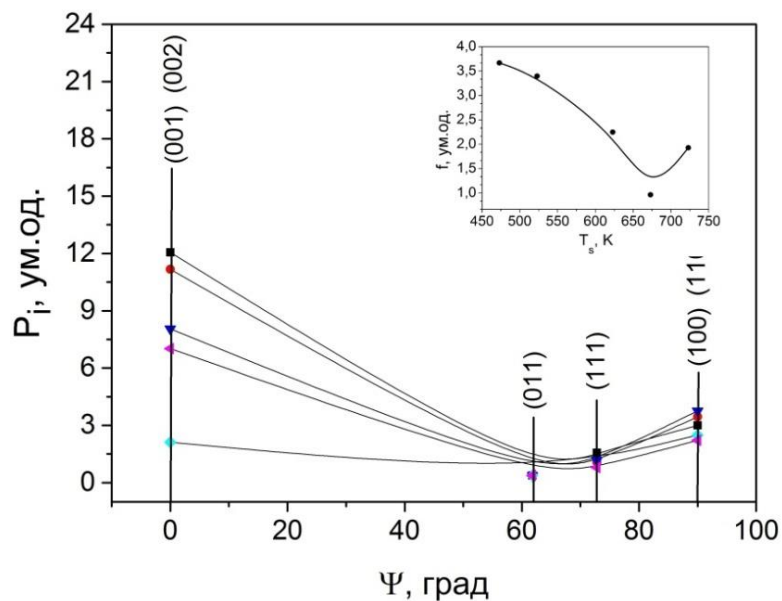


Рисунок 3.3 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини та орієнтаційного фактору (на вставці) для плівок SnS_2 (T_s : 473 К (■), 523 К (●), 623 К (▼), 673 К (◆), 723 К (◀))

Залежність значень сталої ґратки, розрахованих методом Нельсона – Рілі, від температури підкладки представлена на рис. 3.4. Було встановлено, що параметри елементарної комірки для шарів SnS_2 монотонно збільшують своє

значення в діапазоні $a=0,3637-0,3647$ нм; $c=0,5703-0,5743$ нм зі зростанням температури підкладки. Розраховані експериментальні значення, для плівок халькогенідів, досить добре корелюють зі значеннями представленими у базі даних (COD) для монокристалів ($a=0,36380$ нм, $c=0,58800$ нм). Хоча значення c є дещо меншими за довідникове, що може бути пов'язано із дефектами кристалічної структури за рахунок зміни стехіометрії. Також на зміну значень кристалічної ґратки, у плівках дисульфиду олова, можуть впливати розмірні ефекти що може бути пояснено пластинчатою структурою кристалітів.

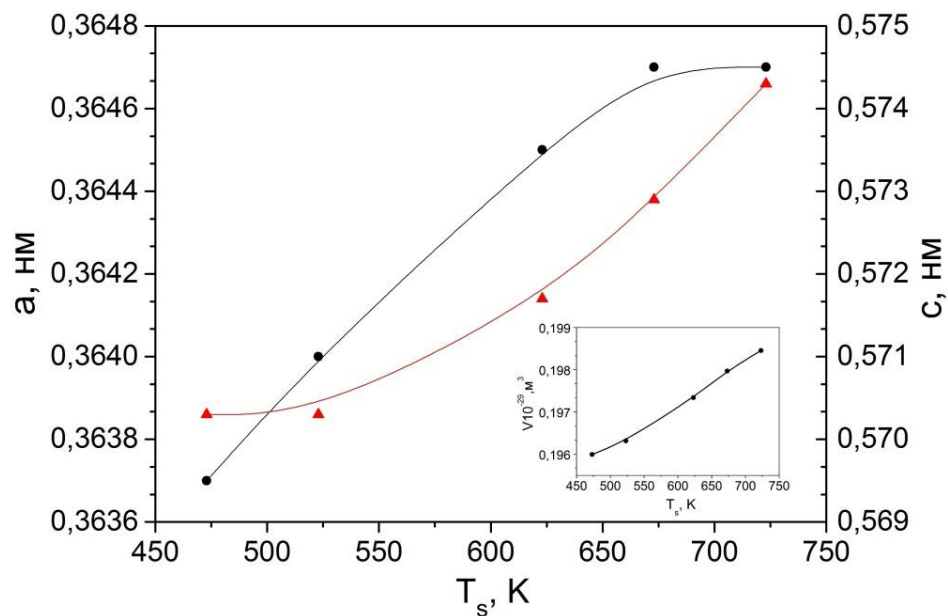


Рисунок 3.4 – Залежність сталої ґратки a (●), c (▲) шарів SnS_2 , розрахованої методом Нельсона – Рілі, та об'єму елементарної комірки V (на вставці) від температури підкладки T_s для гексагональної фази;

В таблиці 3.2 наведені узагальнені дані розрахунку параметрів ґратки (a , c), розмірів ОКР (L), та орієнтаційного фактору (f) при різній T_s .

Значення сталих ґратки для плівок, отриманих при різній температурі підкладки, розраховані методом Нельсона – Рілі, наведені у таблиці 3.2. Було встановлено, що параметри елементарної комірки фази SnS_2 монотонно збільшують своє значення від $a = 0.3637$ нм до 0.3647 нм та від $c = 0.5703$ до 0.5743 нм зі зростанням температури підкладки від $T_s = 473$ К до 723 К. Розраховані експериментально значення a , c , для плівок дисульфиду олова,

досить добре корелюють зі значеннями представленими у базі даних (COD) для монокристалів ($a = 0.36380$ нм, $c = 0.58800$ нм). Однак значення параметру c є дещо меншими за довідникове, що може бути пов'язано із присутністю точкових дефектів кристалічної структури у плівках які виникли за рахунок відхилення їх складу від стехіометричного (плівки дещо збіднені сіркою). Також на зміну значень кристалічної ґратки, у плівках дисульфиду олова, можуть впливати розмірні ефекти, що може бути пояснено малою товщиною пластинчастих кристалітів (рис. 3.1). Близькі результати були одержані авторами [29] для плівок SnS_2 нанесених при 548 К методом плазмо-хімічного вакуумного осадження на скляних підкладках ($a = 0.36486$ нм, $c = 0.59176$ нм) та підкладках з підшаром FTO ($a = 0.36343$ нм, $c = 0.59741$ нм) [19].

Таблиця 3.2 – Результати розрахунку параметрів ґратки (a , c), розмірів ОКР (L), орієнтаційного фактору (f) та об'єму елементарної комірки (V).

T_s , К	Параметри ґратки, нм		$V \cdot 10^{-29}$, м^3	Розмір ОКР, нм				f , ум.од
	a	c		hkl				
				(001)	(111)	(100)	(002)	
473	0,3637	0,5703	0,195	21	25	32	32	3,66
523	0,364	0,5703	0,196	13	28	28	37	3,39
623	0,3645	0,5717	0,197	16	24	33	31	2,24
673	0,3647	0,5729	0,197	20	---	39	---	0,96
723	0,3647	0,5743	0,198	26	25	33	47	1,92

З отриманих результатів параметрів елементарної комірки a та c було розраховано об'єм гексагональної ґратки дисульфиду олова (вставка рис. 3.4). Було встановлено, що об'єм елементарної комірки збільшує своє значення від $V=1,95 \cdot 10^{30} \text{ м}^3$ до $V = 1,98 \cdot 10^{30} \text{ м}^3$ при збільшенні температури підкладки.

Результати визначення розміру ОКР в плівках також наведені у таблиці 3.2. Розрахунки проводились у напрямках перпендикулярних кристалографічним

площинам (001), (100), (002), (100). Аналіз отриманих результатів свідчить, що прослідковується тенденція до збільшення розмірів ОКР у напрямках перпендикулярних площинам (001) (від $L \sim 21$ нм до $L \sim 26$ нм) та (002) (від $L \sim 32$ нм до $L \sim 47$ нм) при збільшенні температури конденсації шарів, що свідчить про покращення якості кристалічної структури зразків [19]. Розмір ОКР в напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (111) та (100) слабо залежав від T_s . Подібні значення $L = 25,8$ нм (за уширенням лінії (111)) були отримані у роботі [29] для конденсатів нанесених плазмово-хімічним вакуумним осадженням при температурі 523 К.

З рис. 3.5 можна побачити, що прослідковується тенденція до зростання розмірів ОКР у напрямках (001), (002) при збільшенні температури підкладки, що свідчить про покращення якості кристалічної структури зразків.

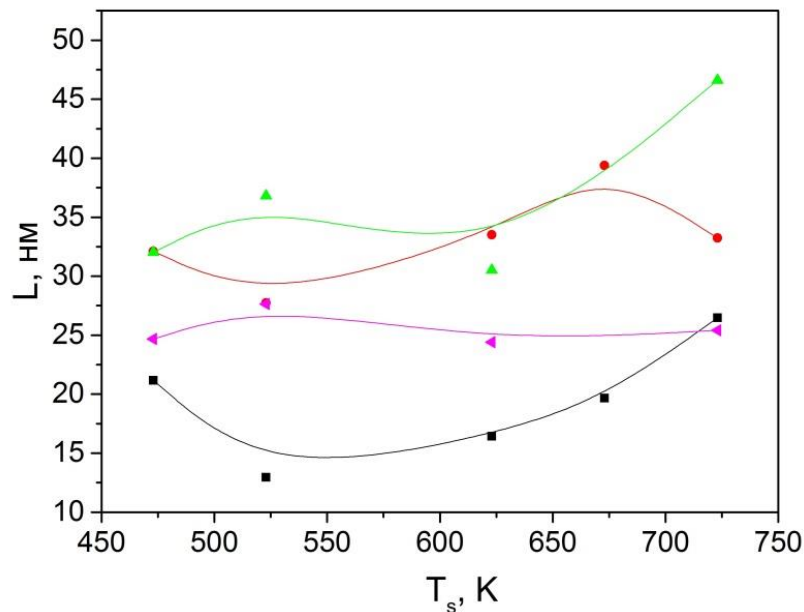


Рисунок 3.5 – Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (L) шарів SnS_2 . Представлені значення приведені для кристалографічних площин: ■ – (001), ◀ - (111), ● – (100), ▲ – (002).

ВИСНОВКИ

Методами скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу було проведено дослідження структурних властивостей та морфології поверхні плівок SnS_2 отриманих методом термічного вакуумного випаровування шихти у КЗО.

Показано, що отримані плівки дисульфїду олова складаються з зерен пластинчатої форми. Розмір кристалїтів змінюється в інтервалі $d = 0,7 - 1,2$ мкм в залежності від температури підкладки. Середня товщина плівок складає $l = 1$ мкм.

Аналіз рентгенограм показав, що плівки одержані в інтервалі температур $473 < T_s < 723$ К в основному містять гексагональну фазу SnS_2 . Одночасно в шарах виявлена невелика кількість сполуки Sn_2S_3 з орторомбічною структурою. У досліджених зразках спостерігається аксіальна текстура росту [002]. Параметри кристалїчної ґратки плівок SnS_2 , збільшують своє значення в інтервалі $a=0,3637-0,3647$ нм; $c=0,5703-0,5743$ нм при збільшенні температури підкладки, що добре корелює з довідковими даними по стабільній фазі сполуки SnS_2 .

Було встановлено, що у плівках SnS_2 при збільшенні температури підкладки спостерігається тенденція до зростання розмірів ОКР, у напрямках кристалографїчних площин (001), (002), в інтервалі $L_{(001)} = 28-39$ нм, $L_{(002)} = 31-47$ нм, що говорить про покращення якості кристалїчної структури зразків.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

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. Andrade-Arvizu J. A. SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years / J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. – 2015. – Vol. 26. – P. 4541–4556.
12. Sinsermsuksakul P. Development of Earth-Abundant Tin (II) Sulfide Thin-Film Solar Cells by Vapor Deposition: Doctoral dissertation / Prasert Sinsermsuksakul. - Harvard, 2013. – 137 p.
13. Sinsermsuksakul P. Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells / P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee // *Adv. Energy Mater*. – 2014. - Vol. 4. – P. 1400496(1-7).
14. Cifuentes C. Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation / C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero // *Brazilian J. Phys*. – 2006. – Vol. 36. – P. 1046–1049.
15. Shi C. Preparation of SnS₂ thin films by close-spaced sublimation at different source temperatures / C. Shi, P. Yang, M. Yao // *Thin Solid Films*. – 2013. - Vol. 534. – P. 28–31.
16. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij, Y.P. Gnatenko // *J Cryst Growth*. - 2010. – Vol. 312. – P. 1726–1730.
17. Martinez-Tomas C. Substructural Properties and Anisotropic Peak Broadening in Zn_{1-x}Mn_xTe Films Determined by a Combined Methodology Based on SEM, HRTEM, XRD, and HRXRD / C. Martinez-Tomas, O. Klymov, S. Agouram [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*.–2016.–Vol.47 – P. 6645-6654.
18. Pogrebnjak A.D. Structural Properties and Elemental Composition of Au+ Implanted ZnO Films, Obtained by Sol-gel Method / A.D. Pogrebnjak, T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk [et al.] // *J Nano-Electron Phys*.–2014.–Vol. 6.–P. 1–5.
19. Kosyak V. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / V. Kosyak, A.

- Voznyi, A. Opanasyuk [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. - 2016. - Vol. 173. - P.51-61.
20. Voznyi A.A. Structural Properties of the Sn_xS_y Films Obtained by the Thermal Vacuum Co-evaporation / A.A. Voznyi, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk [et al.] // *Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* – 2014. - Vol. 3. - P. 1–4.
 21. Price L. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS , Sn_2S_3 , and SnS_2) on glass / L. Price, I. Parkin, A. Hardy [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 1999. – Vol. 11(7). – P. 1792–1799.
 22. Amalraj L. Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation / L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *J Cryst Growth*. – 2002. – Vol. 234. – P. 683–689.
 23. Kumar K.S. Spray deposition and characterization of undoped and In-doped tin disulphide thin films / K.S. Kumar, C. Manoharan, L. Amalraj [et al.]// *Cryst Res Technol*. - 2012. – Vol. 47. – P.771–779.
 24. Panda S.K. Optical properties of nanocrystalline SnS_2 thin films / S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis // *Mater Res Bull*. - 2007. – Vol. 42. – P. 576–583.
 25. Hadjiev V.G. Phonon probe of local strains in $\text{SnS}_x\text{Se}_{2-x}$ mixed crystals / V.G. Hadjiev, D. De, H.B. Peng [et al.] // *Phys Rev B*. - 2013. – Vol. 87. – P. 104302.
 26. Vijayakumar K. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *J Mater Sci Mater Electron*. – 2011. – Vol. 22. – P. 929–935.
 27. Thangaraju B. Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of SnS and SnS_2 Thin Films / B. Thangaraju, P. Kaliannan // *J Phys D - Appl Phys*. - 2000. – Vol.33. – P. 1054–1059.
 28. Opanasyuk A.S. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak [et al.] // *Crystallogr Reports*.–2012.–Vol.57.–P. 927–933.
 29. Wang S. Influence of the deposition parameters on the properties of SnS_2 films prepared by PECVD method combined with solid sources / S. Wang, S. Wang, J. Chen [et al.] // *J Nanoparticle Res*. – 2014. – Vol.16. – P. 2610.