

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Возний Андрій Андрійович

УДК 539.23/.26:537.311.3:544.032.6:621.383.51(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

Структурні, оптичні та електрофізичні властивості
плівок Sn_xS_y та гетероперехідні структури на їх основі

01.04.01 – Фізика приладів, елементів і систем
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А. А. Возний

Науковий керівник:

Косяк Володимир Володимирович
кандидат фізико-математичних наук

Суми – 2019

АНОТАЦІЯ

Возний А. А. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок Sn_xS_y та гетероперехідних структур на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.01 «Фізика приладів, елементів і систем». – Сумський державний університет, Суми, 2019.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню полікристалічних плівок Sn_xS_y як матеріалу для створення приладових структур, а саме тонкоплівкових гетероперехідних (ГП) сонячних елементів (СЕ); вивченню впливу фізико-технологічних умов нанесення плівок SnS та SnS_2 , одержаних у квазізамкненому об'ємі (КЗО), та впливу термічної і лазерної обробки шарів SnS_2 на їх структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад для використання у приладових структурах; визначенню оптимальних режимів одержання однофазних плівок SnS і SnS_2 та створенню СЕ з конструкцією «Substrate» та «Superstrate» на їх основі; моделюванню фізичних процесів у СЕ на основі плівок сульфиду олова та з'ясуванню параметрів, які обмежують ефективність виготовлених фотоперетворювачів (ФЕП).

Для досягнення поставленої мети спершу було одержано плівки SnS і SnS_2 та визначено оптимальні режими їх нанесення для використання в СЕ на основі гетероперехідних плівкових структур $n\text{-CdS}(\text{SnS}_2)/p\text{-SnS}$. Було встановлено, що ці зразки є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин. Розміри таких пластин залежали від температури підкладки (T_s) та товщини плівок (d). Показано, що зразки товщиною $d = 1$ мкм, які були одержані з вихідної шихти SnS_2 , мають хімічний склад (Sn/S) близький до стехіометрії сполуки SnS_2 ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$), тоді як більш тонкі плівки ($d = 50$ нм), нанесені при температурах нижчих $T_s = 523$ К, демонструють склад більш близький до стехіометрії матеріалу Sn_2S_3 , де

$\gamma_{SnS} = 0,79-0,82$. Шари Sn_xS_y , одержані з вихідної шихти SnS, мають хімічний склад $\gamma_{SnS} = 0,93-1,13$, який відповідає стехіометрії сполуки сульфїду олова.

Визначено, що зразки товщиною близько $d = 1$ мкм, одержані з вихідної шихти SnS_2 за різної температури нанесення, містять домінувальну гексагональну фазу SnS_2 з невеликою кількістю вторинної фази Sn_2S_3 , яка має орторомбічну структуру. У зразках виявлена аксіальна текстура росту [002]. Показано, що параметри кристалічної ґратки (a , c) плівок SnS_2 збільшують своє значення зі збільшенням T_s . В той же час, плівки товщиною $d = 50$ нм, містять домінувальну фазу SnS_2 наряду із вторинними SnS та Sn_2S_3 . Для зразків одержаних нижче $T_s = 523$ К, концентрація вторинних фаз є найбільшою, тоді як зразок одержаний при $T_s = 548$ К містять їх мінімальну кількість. Зразки, які одержані з вихідної шихти SnS товщиною $d = 500$ нм, є переважно однофазними та мають орторомбічну фазу сульфїду олова. Зафіксовано значне зменшення напівширини раманівських піків зі збільшенням температури підкладки, що свідчить про покращення якості кристалічної структури отриманих плівок моносульфїду олова.

Вперше, шляхом вимірювання залежностей провідність-температура та вольт-амперних характеристик (ВАХ) та подальшого їх аналізу (у режимі струмів обмежених просторовим зарядом (СОПЗ), була визначена глибина залягання E_t та концентрація N_t локалізованих станів (ЛС) у плівках сполуки дисульфїду олова, що мають значення: $E_{t1} = 0,16$ еВ, $E_{t2} = 0,25-0,26$ еВ; $E_{t3} = 0,30$ еВ; $E_{t4} = 0,35-0,44$ еВ; $E_{t5} = 0,47-0,48$, $E_{t6} = 0,50-0,52$ еВ та $E_{t7} = 0,55-0,56$ еВ, $E_{t8} = 0,62$ еВ; $N_t = 10^{14}-10^{15}$ см⁻³. Показано, що питома провідність зразків SnS_2 , збільшується зі збільшенням температури підкладки від $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹ до $\sigma = 1,80 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

Для вивчення процесу фазового переходу $SnS_2 \rightarrow SnS$ було виконано післяростову обробку зразків SnS_2 методами термічного та лазерного відпалювання. Встановлено, що відпалювання плівок SnS_2 за температури $T_a = 773$ К протягом $t_a = 30-90$ хв, призводить до утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки, однак це відбувається без зміни

форми та розміру пластинчастих зерен. На противагу термічній обробці, лазерне опромінення поверхні зразків SnS_2 призводить до значної модифікації їх поверхні. Зокрема, опромінення плівки дисульфиду олова з інтенсивністю $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$, приводить до агломерації і коалесценції зерен та утворення острівців довжиною $d_l = 1 \text{ мкм}$. Використання більш інтенсивного лазерного випромінювання $I_2 = 11,5 \text{ МВт/см}^2$ зумовлює подальше збільшення розміру острівців ($d_l = 1\text{--}5 \text{ мкм}$) та відстані між ними завдяки ефекту агломерації.

Термічне відпалювання шарів дисульфиду олова за температури $T_a = 773 \text{ К}$ протягом $t_a = 30\text{--}90 \text{ хв}$ призводить до значних змін їх елементного складу від $\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$ (для невідпаленого SnS_2) до $\gamma_{\text{SnS}} = 0,96$ (зразок після відпалювання), що свідчить про термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. У випадку лазерного опромінення зразків SnS_2 , концентрація олова у шарах збільшується з ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,59$ до $\gamma_{\text{SnS}} = 0,87$) зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання. Така поведінка пов'язана з випаровуванням сірки з поверхневого шару плівки Sn_xS_y та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

З'ясовано, що вакуумний термічне відпалювання плівок SnS_2 за температури $T_a = 673 \text{ К}$ та часі $t_a = 90 \text{ хв}$, приводить до суттєвих змін фазового складу зразків у порівнянні з невідпаленими. Визначено, що термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ відбувається за температури відпалювання $T_a = 773 \text{ К}$, як результат, зразок містить чисту фазу моносульфиду олова, без додаткових включень. Продемонстровано, що лазерне опромінення плівок дисульфиду олова сприяє утворенню вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 у шарах, що пояснюється випаровуванням сірки з поверхні плівки та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Зокрема, кількість фази SnS збільшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, при цьому зразок опромінений з інтенсивністю I_2 містить найбільшу кількість фази сульфиду олова.

Встановлено, що оптична ширина забороненої зони (ЗЗ) матеріалу плівок Sn_xS_y , зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пояснюється присутністю додаткових фаз SnS та Sn_2S_3 у зразках опромінених з інтенсивністю I_1 та I_2 та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. У випадку термічного відпалювання зразків SnS_2 , значення ширини ЗЗ для невідпалених плівок SnS_2 складає $E_g = 2,4$ еВ (для непрямих міжзонних переходів), тоді як відпалювання зразка SnS_2 при $T_a = 773$ К протягом $t_a = 90$ хв, веде до значного зменшення ширини ЗЗ матеріалу, де $E_g = 1,33$ еВ (для непрямих переходів).

На основі однофазних шарів SnS та SnS_2 , нанесених в оптимальних умовах у КЗО та післяростового оброблення шарів SnS_2 , було створено прототипи ФЕП із конструкцією «Substrate» і «Superstrate» та визначено їх основні робочі характеристики. Показано, що плівкові ФЕП із конструкцією «Superstrate» (ITO/CdS/SnS/Sn), в яких поглинальний шар сульфїду олова, одержаний методом випаровування вихідної шихти SnS , показали фотовольтаїчний ефект з $U_{xx} = 0,058$ В, $J_{kз} = 3,38$ мА/см², $FF = 0,41$ та $\eta = 0,095$ %. СЕ з аналогічною конструкцією, але на основі трансформованих плівок сульфїду олова, одержаних методом термічного відпалювання SnS_2 , має значно більше значення $U_{xx} = 0,35$ В, однак значення $J_{kз}$ майже на порядок менше ($J_{kз} = 34,08$ мкА/см²).

Вперше показано, що двошарова структура одержана опроміненням плівки SnS_2 з інтенсивністю I_1 демонструє діодний характер ВАХ, що пов'язано з утворенням гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$. Таким чином, розроблений простий та дешевий метод виготовлення ГП, який заснований на лазерному відпалюванні вихідної плівки дисульфїду олова.

Продемонстровано вплив тильних металевих струмознімальних контактів з Ti та Mo на робочі характеристики СЕ із конструкцією «Substrate». Встановлено, що ФЕП з традиційним контактним шаром молібдену мають наступні середні значення $J_{kз}$, U_{xx} та FF : $J_{kз} = 2,8$ мА/см², $U_{xx} = 0,17$ В, $FF \sim 29$ % ,

відповідно. Заміна такого контакту на новий металевий шар з титану, майже не змінює середнє значення U_{xx} та FF (0,17 В, 28 %) СЕ, однак сприяє підвищенню значення $J_{кз}$ у 1,21 раза ($J_{кз} = 3,4$ мА/см²). Як результат, одержано прилад з середнім значенням ККД $\eta = 0,15$ %.

Вперше, в результаті моделювання фізичних процесів у СЕ було встановлено, що основними факторами, які обмежують ефективність виготовлених приладів із конструкцією «Superstrate», на основі поглинальних шарів сульфиду олова, є низький час життя неосновних носіїв заряду ($\tau = 1$ пс) та висока швидкість рекомбінації S на гетеромежі CdS/SnS ($S = 10^4$ см/с). Продемонстровано, що підвищення значень τ до 1 нс, сприяє збільшенню струму короткого замикання приладу від $J_{кз} = 3,4$ до $J_{кз} = 35,1$ мА/см², тоді як зменшення швидкості рекомбінації на гетеромежі CdS/SnS приводить до збільшення U_{xx} СЕ від $U_{xx} = 0,31$ до $U_{xx} = 0,57$ В. Як результат, ФЕП на основі плівкових ГП n -CdS/ p -SnS з оптимізованими характеристиками можуть мати ККД до $\eta \sim 10$ %.

Таким чином, встановлені взаємозв'язки між фізико-технологічними умовами одержання плівок SnS та SnS₂, післяростовим відпалюванням (термічного та лазерного) й структурними, субструктурними, оптичними, електрофізичними властивостями й елементним складом можуть бути використані для підвищення ККД існуючих СЕ та створення нових підходів до виготовлення ефективних та економічних плівкових ФЕП.

Ключові слова

Сонячний елемент, гетероперехід, плівки, SnS, SnS₂, фазовий склад, хімічний склад, вакуумне термічне випаровування у КЗО, морфологія поверхні, структурні особливості, оптичні властивості, електрофізичні властивості, фазовий перехід, основні характеристики приладів, ВАХ, моделювання.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS₂ thin films and its application in solar cells / **A. Voznyi**, V. Kosyak, L. Grase at al. // *Material Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – Vol. 79. – P. 32–39.

2. Plasmonic Effects in Tin Disulfide Nanostructured Thin Films Obtained by the Close-Spaced Vacuum Sublimation / M. O. Stetsenko, **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak at al. // *Plasmonics*. – 2017. – Vol. 12. – P. 1213–1220.

3. Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs at al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 688. – P. 130–139.

4. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, A. Opanasyuk at al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 173. – P. 52–61.

5. Спосіб отримання тонкоплівкових гетероперехідних структур (ГП) *n*-SnS₂/*p*-SnS методом лазерного опромінення вихідного матеріалу SnS₂: пат. 116965 Україна, МПК(2007.01) H01L 29/00 / **Возний А. А.**, Косяк В. В., Опанасюк А. С.; Сумський державний університет. – № у 2016 13358; заявл. 26.12.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11. – 8 с.

6. Photovoltaic Effect of SnS/CdS Heterostructure / **A. Voznyi**, Yu. Yeromenko, V. Kosyak at al. // *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) (Zatoka, 10–15 September 2017)*. – Sumy, 2017. – Vol. 3 – 03NE18 (5 pp.).

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Detection of Structural Characteristics of Nanosized Sn_xS_y Film by the Modulation-polarization Spectroscopy of Plasmon Resonance / **A. A. Vozny**, M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko at al. // *Proceedings of the 2015 IEEE 5th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2015), (Lviv, 16–23 September 2015)*. – Sumy, 2015. – Vol. 4, No. 2. – 02NAESP06 (4 pp.).

8. Structural properties of the Sn_xS_y films obtained by the thermal vacuum co-evaporation / **A. A. Vozny**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, V. M. Kuznetsov // Proceedings of the 4th International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties – 2014 (NAP-2014)» (Lviv, 21–26 September 2014). – Sumy, 2014. – Vol. 3, № 1. – 01NTF26 (4 pp.).

9. Інжекційна спектроскопія глибоких пасток у плівках SnS_2 , отриманих методом термічного випаровування у КЗО / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, Н. М. Тиркусова // Матеріали конференції молодих учених із фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» за міжнародної участі (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 49.

10. Лазерно-індукований фазовий перехід SnS_2 - SnS та модифікація поверхні у плівках SnS_2 / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, М. М. Колесник // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів на тему «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 28–29 жовтня 2016 р.). – Луцьк, 2016. – С. 103–105.

11. **Voznyi A. A.** Structural features of Sn_xS_y thin films / A. A. Voznyi, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 293.

12. Структурні властивості плівок SnS_2 , отриманих методом термічного вакуумного випаровування у КЗО / **А. А. Возний**, М. М. Пугач, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 128.

13. Phase Transition in SnS -Based Compounds by Pulsed Laser Radiation / P. Onufrijevs, **A. Voznyi**, V. Kosyak et al. // The 14th International Conference on Global Research and Education «Inter-Academia 2015» (Hamamatsu, Japan, 28–30 September 2015). – Hamamatsu, 2015. – pp. 216–217.

14. Structural Properties and Chemical Composition of SnS₂ Thin Films / L. Grase, **A. Voznyi**, V. Kosyak at al. // In: Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference: Section: Materials Science and Applied Chemistry (Riga, Latvia, 14–16 October 2015). – Riga : RTU Press, 2015. – P. 27.

15. Post-growth treatment of Sn_xS_y thin films / V. Kosyak, **A. Vozny**, P. Onufrijevs at al. // Materials of European Materials Research (E-MRS) Society Spring Meeting (Lille, France, 2-6 May 2016). – P. 2.14.

16. Laser induced phase transition in Sn_xS_y thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs at al. // Junior Euromat 2016 Abstracts e-book: 13th FEMS Junior EUROMAT (Lausanne, Switzerland, 10–14 July 2016). – P. 54.

17. Термічно-індукований фазовий перехід у плівках Sn_xS_y / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, О. О. Подопрігора, А. С. Опанасюк // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2017» (Київ, 5–7 квітня 2017 р.). – Київ, 2017. – С. 62.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

18. Розрахунок тиску насичених парів Sn та S / **А. А. Возний**, В. В. Косяк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2014) (Суми, 21-26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 136.

19. Реєстрація поверхневого плазмонного резонансу в нанорозмірній плівці дісульфіду олова методом модуляційної поляриметрії / М. О. Стеценко, **А. А. Возний**, Л. С. Максименко, С. П. Руденко // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» за міжнародної участі, (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 16.

20. The diagnostics of Nanosized Tin Disulphide Films by Modulation Polarimetry Technique of Surface Plasmon Resonance / **A. A. Voznyi**, M. A. Stetsenko, L. S. Maksimenko at al. // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 247.

21. Ефект поверхневого плазмонного резонансу у плівках SnS_2 / М. О. Стецеко, **А. А. Возний**, Л. С. Максименко, С. П. Руденко // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 21–26 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 127.

22. Структурні властивості плівок Sn_2S_3 / М. М. Пугач, **А. А. Возний**, В. В. Косяк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 129.

23. Вплив товщини плівок SnS_2 на їх оптичні властивості / О. О. Подопрігора, **А. А. Возний**, А. І. Фролов, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2017) (Суми, 17–21 квітня 2017 р.). – Суми, 2017. – С. 47–48.

SUMMARY

Voznyi A. A. Structural, optical and electrical properties of Sn_xS_y films and use in heterojunction structures. – Manuscript

PhD thesis submitted for the degree of a Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.01 – “Physics of devices, elements and systems”. – Sumy State University, Sumy, 2019.

The dissertation is devoted to the following aspects: (i) investigation of the influence of growth conditions of SnS and SnS_2 films obtained by the close spaced sublimation (CSS) method and exploring the effect of thermal and laser post-growth treatment of SnS_2 layers on structural, substructural, optical, electrical properties and chemical composition for thin film solar cell application; (ii) determination of the optimal conditions for production a single-phase SnS and SnS_2 films and formation of solar cells based on "Substrate" and "Superstrate" device architecture; (iii) numerical simulation of the physical processes in solar cells based on tin monosulfide films and evaluation of the parameters that limit efficiency of the produced devices.

In the first stage, we have studied in detail the influence of grown conditions on structural and electrical properties, phase composition and surface morphology of polycrystalline SnS_2 and SnS thin films. It was found that obtained samples are single-phase and have good crystal quality. This result open new possibility for application of close spaced sublimation method for deposition of high quality and low cost SnS_2 and SnS thin films. Also, the parameters of localised states (LS) in the band-gap of SnS_2 thin films were determined from analysis of current-voltage characteristic and temperature-dependent conductivity measurements. For this purpose, for the first time, the method of injection spectroscopy for the analysis of trap centers in SnS_2 thin films was used. Lastly, based on optimal growth conditions of SnS films, the heterojunction solar cells were fabricated and tested.

The next stage of this work is post-growth treatment of initial SnS_2 samples. In case of thermal annealing, we demonstrate a simple approach to fabricate pure-

phase SnS thin films. In particular, the thermally-induced $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ phase transition was observed. The modification of the chemical composition and hence phase transition was confirmed by the EDS, XRD and Raman spectroscopy methods. It was clearly shown that amount of SnS_2 and Sn_2S_3 phases decreased with the increasing of annealing time and temperature. The measurements of optical reflectance and transmission spectra reveal substantial decreasing in band gap energy of material which indicates the transition from wide band gap SnS_2 to narrower band gap SnS. Finally, the heterojunction solar cell based on a SnS thin film, obtained from the initial SnS_2 layer, was fabricated and tested. These results can be used for improvement of Sn_xS_y -based optoelectronic devices using thermal annealing.

In case of laser annealing, we report the modification of surface, chemical and phase composition of Sn_xS_y thin film. In particular, for the first time, the laser-induced transition from SnS_2 to SnS phase was observed. It was established that the phase transition is due to evaporation of sulfur from the surface under intensive laser irradiation. The electrical measurements of the irradiated samples show diode behavior of the current-voltage dependencies. This was considered as the evidence of formation of the two-layer $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ heterojunction structure by the laser irradiation of initial single-phase SnS_2 thin film. Thus, these results open up a new possibility for producing $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ heterojunction structures and improvement of Sn_xS_y -based optoelectronic devices using laser radiation.

Finally, in order to predict the main limiting factors affecting performance of SnS based photovoltaic devices, we performed device simulations in SCAPS 1-D software. Our modelling showed that reducing defects in SnS layer and at buffer/absorber interface are the primary issues for overcoming the record efficiency of 4.4 %

Keywords: solar cell, heterojunction, thin films, SnS, SnS_2 , phase composition, vacuum thermal evaporation, surface morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, phase transition, I–V parameters of solar cells.

List of Papers

1. The scientific works containing the main published scientific results

1. Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS₂ thin films and its application in solar cells / **A. Voznyi**, V. Kosyak, L. Grase at al. // Material Science in Semiconductor Processing. – 2018. – Vol. 79. – P. 32–39.

2. Plasmonic Effects in Tin Disulfide Nanostructured Thin Films Obtained by the Close-Spaced Vacuum Sublimation / M. O. Stetsenko, **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak at al. // Plasmonics. – 2017. – Vol. 12. – P. 1213–1220.

3. Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs at al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 688. – P. 130–139.

4. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, A. Opanasyuk at al. // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 173. – P. 52–61.

5. The method of formation of the *n*-SnS₂/*p*-SnS heterostructures by laser irradiation of SnS₂ thin film: pat. 116965 Ukraine, MPK(2007.01) H01L 29/00 / Voznyi **A. A.**, Kosyak V. V., Opanasyuk A. S.; Sumy State University. – № u 2016 13358 ; stated. 26.12.2016 ; published. 12.06.2017, Bul. № 11. – 8 p (in Ukrainian).

6. Photovoltaic Effect of SnS/CdS Heterostructure / **A. Voznyi**, Yu. Yeromenko, V. Kosyak at al. // Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) (Zatoka, 10–15 September 2017). – Sumy, 2017. – Vol. 3 – 03NE18 (5 pp.).

2. The scientific works of an approbatory character

7. Detection of Structural Characteristics of Nanosized Sn_xS_y Film by the Modulation-polarization Spectroscopy of Plasmon Resonance / **A. A. Vozny**, M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko at al. // Proceedings of the 2015 IEEE 5th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2015), (Lviv, 16–23 September 2015). – Sumy, 2015. – Vol. 4, No. 2. – 02NAESP06 (4 pp.).

8. Structural properties of the Sn_xS_y films obtained by the thermal vacuum

co-evaporation / **A. A. Vozny**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, V. M. Kuznetsov // Proceedings of the 4th International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties – 2014 (NAP-2014)» (Lviv, 21–26 September 2014). – Sumy, 2014. – Vol. 3, № 1. – 01NTF26 (4 pp.).

9. Injection spectroscopy of deep traps in SnS₂ films obtained by the close-spaced vacuum sublimation technique / **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, N. V. Tirkusova // Proceedings of young scientists' conference on semiconductor physics “Lashkaryov`s readings – 2015” (Kyiv, 1–3 April 2015). – Kyiv, 2015. – P. 49 (in Ukrainian).

10. Laser-induced phase transition SnS₂-SnS / **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, M. M. Kolesnyk // Proceedings of IV Ukrainian scientific and practical young scientists' conference «Solid state physics and chemistry: state, achievements and prospects» (Lutsk, 28–29 October 2016). – Lutsk, 2016. – P. 103–105 (in Ukrainian).

11. **Voznyi A. A.** Structural features of Sn_xS_y thin films / A. A. Voznyi, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 293.

12. Structural properties of SnS₂ films obtained by CSS / **A. A. Voznyi**, M. M. Pugach, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2015) (Sumy, 20–25 April 2015). – Sumy, 2015. – P. 128 (in Ukrainian).

13. Phase Transition in SnS-Based Compounds by Pulsed Laser Radiation / P. Onufrijevs, **A. Voznyi**, V. Kosyak et al. // The 14th International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2015” (Hamamatsu, Japan, 28–30 September 2015). – Hamamatsu, 2015. – pp. 216–217.

14. Structural Properties and Chemical Composition of SnS₂ Thin Films / L. Grase, **A. Voznyi**, V. Kosyak et al. // In: Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference: Section: Materials Science and Applied Chemistry (Riga, Latvia, 14-16 October 2015). – Riga : RTU Press, 2015.

– P. 27.

15. Post-growth treatment of Sn_xS_y thin films / V. Kosyak, **A. Voznyi**, P. Onufrijevs at al. // Materials of European Materials Research (E-MRS) Society Spring Meeting (Lille, France, 2–6 May 2016). – P. 2.14.

16. Laser induced phase transition in Sn_xS_y thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs at al. // Junior Euromat 2016 Abstracts e-book: 13th FEMS Junior EUROMAT (Lausanne, Switzerland, 10–14 July 2016). – P. 54.

17. Thermal-induced phase transition in Sn_xS_y films / **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak, O. O. Podoprighora, A. S. Opanasyuk // Proceedings of young scientists' conference on semiconductor physics “Lashkaryov's readings – 2017” (Kyiv, 5–7 April 2017). – Kyiv, 2017. – P. 62 (in Ukrainian).

3. Publications that additionally reflect scientific results

18. Calculation of saturated vapor pressure of tin and sulfur / **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2014) (Sumy, 21–26 April 2014). – Sumy, 2014. – P. 136 (in Ukrainian).

19. Registration of surface plasmon resonance effect in SnS_2 film / M. O. Stetsenko, **A. A. Voznyi**, L. S. Maksimenko, S. P. Rudenko // Proceedings of young scientists' conference on semiconductor physics “Lashkaryov's readings – 2015” (Kyiv, 1–3 April 2015). – Kyiv, 2015. – P. 16 (in Ukrainian).

20. The diagnostics of Nanosized Tin Disulphide Films by Modulation Polarimetry Technique of Surface Plasmon Resonance / **A. A. Voznyi**, M. A. Stetsenko, L. S. Maksimenko at al. // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 247.

21. Surface plasmon resonance effect in SnS_2 films / M. O. Stetsenko, **A. A. Voznyi**, L. S. Maksimenko, S. P. Rudenko // Proceedings of young scientists' conference on semiconductor physics “Lashkaryov's readings – 2015” (Kyiv, 1–3 April 2015). – Kyiv, 2015. – P. 127 (in Ukrainian).

22. Structural properties of Sn_2S_3 films / M. M. Pugach, **A. A. Voznyi**,

V. V. Kosyak // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2015) (Sumy, 20–25 April 2015).–Sumy, 2015. – P. 129 (in Ukrainian).

23. Impact of thickness of SnS₂ films on their optical properties / O. O. Podoprigora, **A. A. Voznyi**, A. I. Frolov, A. S. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2017) (Sumy, 17–21 April 2017). –Sumy, 2017.–P. 48.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	21
ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
ПЛІВОК Sn_xS_y ТА ГЕТЕРОПЕРЕХІДНИХ ФОТОЧУТЛИВИХ	
СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	
1.1. Основні фізичні властивості та особливості застосування сполуки Sn_xS_y	31
1.1.1. Методи отримання плівок SnS_2 та SnS	35
1.1.2. Структурні особливості, морфологія поверхні та хімічний склад плівок.....	36
1.1.3. Фазовий склад зразків	40
1.1.4. Оптичні та електрофізичні властивості шарів	41
1.2. Термічний та лазерний відпал плівок Sn_xS_y	42
1.3. Фоточутливі приладові структури на основі сполук SnS_2 та SnS	43
Висновки до розділу 1	48
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ..	
2.1. Методика отримання плівок Sn_xS_y та ГП структур на їх основі	51
2.2. Методики післяростової обробки зразків SnS_2 та формування ГП на основі плівок Sn_xS_y	56
2.2.1. Термічний відпал плівок SnS_2	56
2.2.2. Лазерне опромінення шарів SnS_2	57
2.3. Методики дослідження структурних властивостей та фазового складу шарів Sn_xS_y	58

	18
2.3.1. Дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків	58
2.3.3 Методика раманівської спектроскопії	63
2.4. Методика дослідження оптичних та електрофізичних властивостей плівок Sn_xS_y	64
2.4.1. Методика оптичної спектроскопії.....	64
2.4.2. Методика електричних вимірювань	65
2.4.3. Методика визначення параметрів локалізованих центрів методом аналізу ВАХ СОПЗ	66
2.5. Методика дослідження електричних характеристик СЕ на основі ГП з шаром SnS.....	68
2.6. Методика моделювання ВАХ ГП структур SnS/CdS за допомогою програмного забезпечення SCAPS.....	69
Висновки до розділу 2	70

РОЗДІЛ 3

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПЛІВОК Sn_xS_y

3.1 Вплив температури підкладки на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y отриманих у КЗО.....	72
3.1.1 Плівки одержані з вихідної шихти SnS_2	72
3.1.2 Плівки одержані з вихідної шихти SnS	77
3.2 Вплив післяростової обробки на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y , отриманих у КЗО	79
3.2.1 Вплив температури (T_a) та часу відпалу (t_a) на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y	79
3.2.2 Вплив інтенсивності лазерного випромінювання на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y	82
3.3. Дослідження стехіометрії та хімічного складу плівок Sn_xS_y	86

	19
3.3.1. Тонкі плівки одержані з вихідної шихти SnS_2 та SnS	86
3.3.2. Вплив післяростової обробки на хімічний склад плівок Sn_xS_y , отриманих у КЗО	88
Висновки до розділу 3	90
 РОЗДІЛ 4	
СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПЛІВОК Sn_xS_y 91	
4.1 Вплив температури підкладки на структурні властивості та фазовий склад плівок Sn_xS_y	91
4.1.1. Плівки одержані з вихідної шихти SnS_2	91
4.1.2 Плівки одержані з вихідної шихти SnS	100
4.2 Вплив післяростової обробки плівок SnS_2 на структурні особливості та фазовий склад шарів	103
4.2.1 Термічно-індукований фазовий перехід у плівках Sn_xS_y	103
4.2.2 Лазерно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$	108
Висновки до розділу 4	116
 РОЗДІЛ 5	
ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК Sn_xS_y ТА ГЕТЕРОПЕРЕХІДНІ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ ШАРІВ СУЛЬФІДУ ОЛОВА	
5.1. Електрофізичні властивості плівок Sn_xS_y	118
5.1.1. Визначення параметрів локалізованих центрів методом аналізу ВАХ СОПЗ та σ -T- залежностей	118
5.1.2 Дослідження ВАХ багатошарових структур на основі шарів Sn_xS_y : вплив післяростової обробки.....	125
5.2. Оптичні властивості плівок Sn_xS_y	128
5.2.1. Лазерне опромінення плівок SnS_2	128

	20
5.2.2. Термічний вакуумний відпал плівок SnS_2	132
5.3 Гетероперехідні фоточутливі структури на основі плівок Sn_xS_y : результати експерименту та чисельного моделювання.....	135
5.3.1 Морфологія поверхні, структурні та електрофізичні властивості гетероструктур типу «Superstrate»	135
5.3.1.1. Фоточутливі гетероперехідні структури на основі плівок сульфіду олова, одержаних методом КЗО з вихідної шихти SnS	135
5.3.1.2. Фоточутливі гетероперехідні структури на основі трансформованих плівок SnS , одержаних методом термічного відпалу шарів SnS_2	140
5.3.2. Електрофізичні властивості гетероперехідних структур типу «Substrate» та результати числового моделювання їх характеристик.....	143
Висновки до розділу 5	150
ВИСНОВКИ	153
ПРИМІТКИ	156
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	157
ДОДАТОК А	175

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГП	– гетероперехід	d_h	– середня висота зерна;
ЗЗ	– заборонена зона	R_{ms}	– шорсткість поверхні;
ККД	– коефіцієнт корисної дії;	L	– середній розмір ОКР
СЕ	– сонячний елемент;	λ	– довжина хвилі
ФЕП	– фотоелектричний		електромагнітного випромінювання;
перетворювач;		n_{sL}	– фактична концентрація
СЕМ	– скануюча електронна;		носіїв, що захоплені у пастки біля
мікроскопія;			аноду;
АСМ	– атомно-силова мікроскопія;	ρ_L	– густина об'ємного заряду в
ФЕП	– фотоелектричний		матеріалі (на аноді), яка відповідає
перетворювач;			за обмеження наскрізного струму
ЕДРС	– енергодисперсійна		через зразок;
рентгенівська спектроскопія;		E_F	– положення квазірівня
ВАХ	– вольт-амперна		Фермі при інжекції;
характеристика;		k	– стала Больцмана;
СОПЗ	– струм обмежений	T	– температура вимірювання;
просторовим зарядом;		$N_{c(v)}$	– ефективна густина вільних
ОКР	– області когерентного		станів у зоні провідності (валентній
розсіювання;			зоні) матеріалу;
ЛС	– локалізовані стани;	b	– фізична ширина піку на
ІС	– інжекційна спектроскопія;		половині висоти лінії;
γ_i	– стехіометрія плівок;	ψ	– електростатичний
T_a	– температура відпалу;		потенціал;
t_a	– час відпалу;	G	– швидкість генерації;
T_s	– температура підкладки;	R_n, R_p	– густина рекомбінації;
t_d	– час осадження;	E_g	– ширина забороненої зони
T_e	– температура випарника;	U	– зовнішня напруга;
T_n	– температура плавлення;		

E	– енергія електромагнітного випромінювання	P_{in}	– потужність світлового потоку при освітленні зразка;
α	– коефіцієнт оптичного поглинання	P	– тиск насиченої пари;
T	– спектр оптичного пропускання	R_{ms}	– шорсткість поверхні зразків;
R	– спектр оптичного відбивання	P_{max}	– максимальна потужність СЕ;
τ_t	– тривалість імпульсу лазерного випромінювання	C_i	– атомна концентрація елементу;
W	– потужність лазерного випромінювання	γ_i	– стехіометрія плівок;
I	– інтенсивність лазерного випромінювання	2θ	– кут Вульфа-Брегга;
J	– густина струму, що проходить крізь зразок;	φ_M	– робота виходу електрона із металу;
e	– заряд електрона;	σ	– питома електрична провідність
μ	– рухливість носіїв заряду в матеріалі;	U_{xx}	– напруга холостого ходу
d	– товщина зразка;	$J_{кз}$	– густина струму короткого замикання
ε_0	– діелектрична стала;	FF	– фактор заповнення
ε	– діелектрична проникність матеріалу;	η	– ефективність перетворення сонячної енергії
n_{fL}	– концентрація вільних носіїв заряду при інжекції на аноді;	τ	– час життя неосновних носіїв заряду
		R_s	– послідовний опір
		R_{sh}	– паралельний опір

ВСТУП

Актуальність теми. Бінарна система Sn_xS_y становить значний науковий інтерес, оскільки її унікальні властивості дозволяють створювати гетероперехідні (ГП) плівкові сонячні елементи (СЕ) третього покоління [1-3].

Це обумовлено тим, що сполука SnS завдяки p -типу провідності, високому коефіцієнту поглинання $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [4, 5] та близьким до оптимуму Шоклі – Квайсера значенням ширини забороненої зони (ЗЗ) ($E_g = 1,1\text{--}1,3 \text{ eV}$) [4, 5], може бути використана як поглинальний шар високоефективних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії з теоретичним ККД до 32 % [6]. У той самий час сполуку SnS_2 вважають перспективним матеріалом для створення буферних шарів СЕ завдяки великому значенню ширини ЗЗ $E_g = 2,2\text{--}2,8 \text{ eV}$ та електронному типу провідності [7-11]. Одночасно бінарні сполуки Sn_xS_y не містять рідкісних (In, Ga) та екологічно небезпечних (Cd) елементів, що входять до складу традиційних буферних і поглинальних шарів СЕ – CdTe , CuInSe_2 (CIS), Cu (In, Ga) Se_2 (CIGS), CdS . Однак рекордна ефективність СЕ на основі поглинальних шарів SnS на сьогодні становить лише 4,4 %, [2], що пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу, великою кількістю рекомбінаційних центрів та утворенням вторинних фаз (SnS_2 і Sn_2S_3). Ще одним важливим фактором, який обумовлює низьку ефективність приладів, є те, що при їх створенні використовують конструкції й технології, характерні для традиційних плівкових СЕ (наприклад, $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$). Таким чином, підвищення ефективності СЕ на основі плівок Sn_xS_y вимагає комплексного дослідження впливу фізико-технологічних умов нанесення і післяростового оброблення на структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні характеристики таких шарів і розроблення концептуально нових підходів до створення гетероструктур на їх основі.

Серед великої кількості методів одержання плівок SnS та SnS_2 на особливу увагу заслуговує метод термічного випаровування шихти у квазізамкненому об'ємі (КЗО), оскільки він дозволяє одержувати

напівпровідникові шари високої кристалічної якості й чистоти [12-14]. До того ж цей метод є технологічно простим і достатньо дешевим та дозволяє одержувати напівпровідникові плівки багатокомпонентних сполук в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Однак необхідно зазначити, що, незважаючи на переваги цього методу, для нанесення шарів сполук SnS та SnS₂ метод КЗО був використаний лише в декількох роботах [15, 16].

Відомо, що термічне та лазерне відпалювання халькогенідів металів є потужним інструментом покращання якості кристалічної структури матеріалу з додатковими можливостями стимульованих фазових переходів [17-21]. Це «відкриває двері» для подолання обмеження ККД СЕ на основі SnS, що в основному виникають за рахунок рекомбінаційних утрат, згенерованих світлом носіїв заряду, на дефектах різного типу. Також за рахунок легкості сірки післяростове оброблення матеріалу дозволяє керувати фазовим складом зразків, при цьому шар SnS₂ може бути легко перетворений на SnS [22].

Таким чином, питання контролю хімічного та фазового складу, структурних, оптичних та електрофізичних властивостей плівок Sn_xS_y, впливу на них термічного і лазерного оброблення для розроблення нового покоління ФЕП є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати дисертації були напрацьовані під час виконання держбюджетної теми № 0116U006813 (2016–2018 рр.) «Створення та оптимізація властивостей фоточутливих елементів на основі плівок сульфідів (оксидів) олова та цинку (SnS₂/SnS, ZnO(S)/SnS)» (виконавець), спільного українсько-литовського науково-дослідного проекту № M/80-2018 (із 2018 р.) «Оптимізація структури і фазового складу сполук Sn_xS_y та Zn_{1-x}Mg_xO для плівкових сонячних елементів третього покоління» (виконавець), індивідуального гранту в рамках програми ERASMUS IANUS II для проходження наукового стажування в Ризькому технічному університеті (м. Рига, Латвія, 2015–2016 рр. – 11 місяців) та індивідуального гранту за

програмою Visby для проходження наукового стажування в Уппсальському університеті (м. Уппсала, Швеція, 2017–2018 рр. – 9 місяців).

Мета і завдання дослідження

Мета роботи полягає в дослідженні впливу фізико-технологічних умов одержання плівок Sn_xS_y , нанесених у КЗО, та їх післяростового термічного й лазерного оброблення на структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості й елементний склад одержаних шарів; створенні прототипів ГП СЕ на основі плівок Sn_xS_y і дослідженні їх основних характеристик; виявленні параметрів, що обмежують ефективність виготовлених приладів та прогнозуванні потенціалу ФЕП шляхом чисельного моделювання фізичних процесів у приладах.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання:**

- розробити методику осадження однофазних плівок SnS та SnS_2 у КЗО з відтвореними характеристиками;
- вивчити елементний склад, структурні та субструктурні характеристики шарів, одержаних за різних режимів нанесення;
- дослідити оптичні та електрофізичні особливості плівок SnS_2 і визначити параметри локалізованих станів (ЛС) у цій сполуці;
- визначити оптимальні режими одержання плівок SnS та SnS_2 із метою створення на їх основі фоточутливих гетероструктур;
- визначити режими термічного відпалювання плівок SnS_2 , що забезпечують термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$;
- вивчити вплив лазерного опромінення на фізичні властивості шарів Sn_xS_y та сформулювати СЕ на основі ГП $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$;
- дослідити темнові та світлові ВАХ ФЕП, одержаних за оптимальних режимів осадження плівок Sn_xS_y або за допомогою післяростового термічного оброблення шарів SnS_2 ;

– провести моделювання світлових ВАХ СЕ на основі ГП n -CdS/ p -SnS із метою виявлення основних факторів, що обмежують їх ефективність та прогнозування потенціалу виготовлених приладів.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- і фазоутворення в плівкових матеріалах на основі бінарної системи Sn_xS_y та їх вплив на оптичні, електрофізичні властивості й елементний склад плівок; фізичні процеси, пов'язані з рекомбінаційними втратами в СЕ та їх вплив на основні робочі характеристики одержаних приладів.

Предмет дослідження – структурні (морфологія поверхні, фазовий склад), субструктурні (параметри ґратки, розміри областей когерентного розсіювання, орієнтаційний фактор), оптичні (спектри відбивання та пропускання, ширина забороненої зони), електрофізичні (питома провідність, параметри локалізованих станів) властивості, елементний склад плівок Sn_xS_y , одержаних у КЗО, і ГП СЕ на їх основі.

Відповідно до поставлених завдань використовували такі **методи одержання та дослідження** зразків: нанесення плівок Sn_xS_y методом термічного вакуумного випаровування шихти SnS та SnS_2 у КЗО; сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ); рентгенівський мікроаналіз; атомно-силову мікроскопію (АСМ); рентгенівську дифрактометрію; раманівську спектроскопію; оптичну спектроскопію; електричні вимірювання. Для післяростового оброблення плівок SnS_2 використовували методи термічного вакуумного відпалювання та лазерного опромінення. Моделювання фізичних процесів у СЕ на основі плівок SnS проводили за допомогою програмного пакета SCAPS.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Уперше шляхом аналізу температурних залежностей провідності й вольт-амперних характеристик у режимі струмів, обмежених просторовим зарядом, у плівках SnS_2 були визначені енергії залягання локалізованих станів та їх концентрації. Установлено, що збільшення температури нанесення плівок

дисульфиду олова приводить до збільшення їх питомої провідності від $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $\sigma = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2. Уперше показана можливість формування гетероперехідної структури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ шляхом лазерного опромінення вихідних плівок SnS_2 з інтенсивністю $I_l = 8,5 \text{ МВт/см}^2$, про що свідчать діодний характер одержаних ВАХ, результати вивчення оптичних властивостей (зменшення значення ширини забороненої зони матеріалу), хімічного (зменшення концентрації сірки) та фазового складу (утворення вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 поряд з основною SnS_2) зразків після їх опромінення.

3. Установлено вплив тильних струмозмінальних контактів із титану та молібдену у сонячних елементах із конструкцією «Substrate» (скло/ $\text{Ti}(\text{Mo})/\text{SnS}/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$) на їх основні робочі характеристики. Показано, що використання металевого контакту з титану сприяє підвищенню середнього значення густини струму короткого замикання в 1,2 раза порівняно з приладами, виготовленими з використанням традиційного контакту з молібдену.

4. У результаті моделювання фізичних процесів у сонячних елементах на основі плівок сульфиду олова встановлено, що основними факторами, які обмежують ефективність виготовлених приладів із конструкцією «Substrate», є низький час життя неосновних носіїв заряду ($\tau = 1 \text{ пс}$) та висока швидкість рекомбінації S на гетеромежі CdS/SnS ($S = 10^4 \text{ см/с}$). Продемонстровано, що ФЕП з оптимізованими параметрами можуть мати ефективність до 10 %.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновані в роботі методи одержання однофазових текстурованих плівок SnS_2 та SnS із високою кристалічною якістю і розроблені нові підходи (лазерне опромінення та термічне відпалювання плівок SnS_2) до формування плівкових фоточутливих гетероструктур можуть бути впроваджені в подальших прикладних розробках для створення високоефективних СЕ третього покоління. Моделювання фізичних процесів у ФЕП на основі плівок бінарних сполук дозволило визначити основні параметри, що обмежують ККД виготовлених приладів та запропонувати шляхи підвищення їх ефективності.

Установлені взаємозв'язки між фізико-технологічними умовами конденсації шарів SnS та SnS₂, термічним і лазерним обробленням та структурними, субструктурними, оптичними, електрофізичними властивостями й елементним складом можуть бути використані для підвищення ефективності ФЕП і розроблення принципово нових підходів для створення дешевих, екологічно безпечних приладів.

Особистий внесок дисертанта. Поставлення мети і завдань дисертаційного дослідження, вибір методики одержання, післяростового оброблення та методів дослідження зразків проводили разом із науковим керівником В. В. Косяком. Автор дисертаційної роботи особисто проводив пошук та аналіз літературних даних за темою дослідження, наносив полікристалічні шари Sn_xS_y, проводив їх післяростове (термічне) оброблення створював СЕ на основі ГП за конструкціями «Substrate» і «Superstrate», вимірював раманівські спектри, атомно-силові знімки, ВАХ та σ - T -залежності, здійснював оброблення й інтерпретацію одержаних результатів. Дисертант також особисто провів моделювання фізичних процесів у СЕ із конструкцією «Substrate» на основі плівок сульфїду олова. Оброблення ВАХ у режимі СОПЗ було виконане спільно з канд. фіз.-мат .наук Н. В Тиркусовою та професором А. С. Опанасюком. Опромінення зразків SnS₂ та вимірювання оптичних властивостей проводили разом з доктором філософії П. Онуфрійєвим (Ризький технічний університет, м. Рига, Латвія). Вимірювання морфології поверхні методом сканувальної електронної мікроскопії були виконані разом із Л. Грасе (Ризький технічний університет, м. Рига, Латвія). Обговорення результатів лазерного опромінення зразків проводили разом із професором А. Медвідсом (Ризький технічний університет, м. Рига, Латвія). Інтерпретацію результатів рентгеноструктурних досліджень проводили разом із професором А. С. Опанасюком.

Внесок дисертанта в опубліковані праці, в яких відображено основні результати цієї дисертаційної роботи (нумерація подана згідно зі списком наукових праць, наведеним в анотації та додатку А):

1. У статті (1) дисертант сумісно з науковим керівником визначив мету дослідження; одержання зразків, їх післяростове оброблення (термічне відпалювання), вимірювання темнових ВАХ, раманівських спектрів, атомно-силових знімків, спектрів оптичного пропускання та відбивання автор проводив особисто; інтерпретація одержаних результатів та написання статті здійснювані за участі наукового керівника.

2. У роботі (2) визначення мети дослідження проводили разом із канд. фіз.-мат. наук М. О. Стеценком; одержання зразків, вимірювання раманівських спектрів та рентгеноструктурних досліджень автор виконав особисто; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті проводили за участі співавторів.

3. У статті (3) визначення мети дослідження проводили сумісно з науковим керівником; одержання зразків, вимірювання раманівських спектрів, атомно-силових знімків, темнових ВАХ, спектрів оптичного пропускання і відбивання автор виконав особисто; післяростове оброблення (лазерне опромінення) було проведене разом із доктором філософії П. Онуфрійєвим; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті здійснювали за участі співавторів.

4. У статті (4) визначення мети дослідження проводили разом із науковим керівником; одержання зразків, вимірювання атомно-силових знімків, раманівських спектрів, темнових ВАХ та залежностей провідність – температура автор виконав особисто; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті проводили за участі співавторів.

5. Патент на корисну модель (5) підготовлено за результатами статті [3] за участі співавторів.

6. У статті (6) визначення мети дослідження та одержання зразків проводили разом із мол. наук. співроб. каф. ЕКТ Ю. С. Єрмоменком, вимірювання раманівських спектрів, темнових ВАХ та інтерпретацію одержаних результатів автор виконав особисто; написана стаття за участі співавторів.

Більшу частину наукових результатів дисертант представив на конференціях та семінарах особисто. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертаційного дослідження.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи доповідалися і були представлені на таких конференціях: конференції молодих учених із фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ, 2015, 2017 рр.); науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (Суми, 2014, 2015, 2017 рр.); Міжнародній конференції «Nanomaterials: Applications and Properties» (Львів, 2014, 2015 рр.; Одеса, 2017 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2016 р.); International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Івано-Франківськ, 2015 р.); The 14th International Conference on Global Research and Education «Inter-Academia 2015» (Хамаматацу, Японія, 2015 р.); 56th International Scientific Conference: Materials Science and Applied Chemistry (Рига, Латвія, 2015 р.); Materials of European Materials Research (E-MRS) Society Spring Meeting (Ліль, Франція, 2016 р.); 13th FEMS Junior EUROMAT (Лозанна, Швейцарія, 2016 р.).

Публікації. Результати дисертації відображені у 23 публікаціях, з яких 4 статті в журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 1 патент на корисну модель, 3 статті в матеріалах Міжнародних наукових конференцій та 15 тез доповідей.

Структура і зміст роботи. Робота складається з титульного аркуша, анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, приміток, списку використаних джерел та додатка А. Дисертаційна робота викладена на 178 сторінках друкованого тексту, з яких 123 сторінки основного тексту, та містить 52 рисунки і 14 таблиць. Список використаних джерел складається із 181 найменування.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Sn_xS_y ТА ГЕТЕРОПЕРЕХІДНИХ ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Основні фізичні властивості та особливості застосування сполуки Sn_xS_y

Халькогеніди металів привертають велику увагу дослідників, оскільки вони являються потенційними кандидатами для створення оптоелектронних пристроїв, таких як фотоприймачі, сонячні елементи, тонкоплівкові транзистори та ін [23, 24]. Бінарна сполука Sn_xS_y відноситься до класу напівпровідникових матеріалів групи A_4B_6 в якій можливе утворення трьох основних стабільних сполук: моносουλфід олова (SnS), дисулфід олова (SnS_2) та секвісульфід олова (Sn_2S_3). Наряду з цим, також можливе існування метастабільних сполук Sn_3S_4 (тетрагональна структура) та Sn_4S_5 зі змінною валентністю. Фазова діаграма стану системи представлена на рис. 1.1 [25]. Низькотемпературна орторомбічна форма $\alpha\text{-SnS}$ може переходити в високотемпературну кубічну форму $\beta\text{-SnS}$ при температурі 875 ± 10 К.

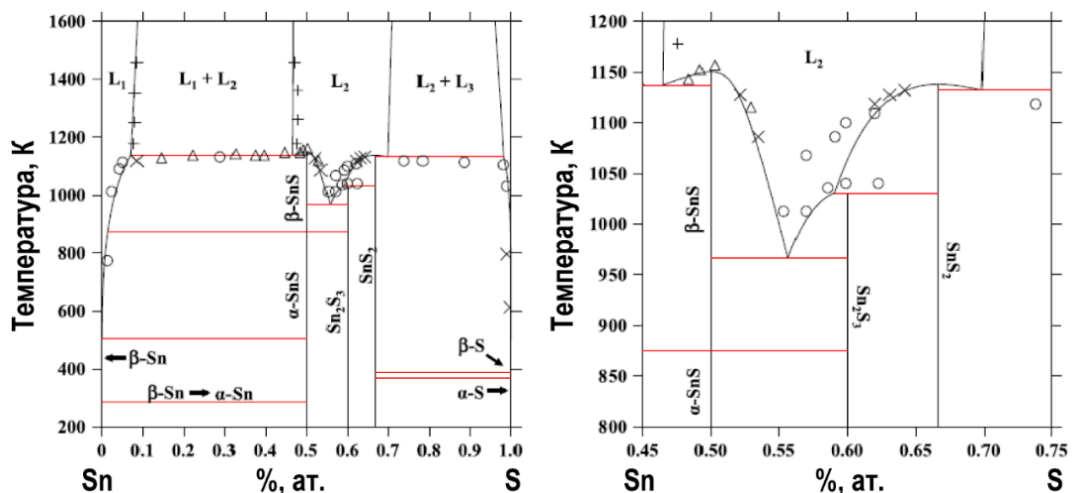


Рис. 1.1. Фазова діаграма стану системи S–Sn [25]

Такий фазовий перехід є перетворенням другого роду при якому відбувається зміщення атомів S уздовж напрямку [100].

Сполуки β -SnS та SnS_2 плавляться когруентно за температури $T_n = 1154 \pm 2$ К та $T_n = 1143 \pm 15$ К, відповідно, в той час як Sn_2S_3 плавиться за перитектичною реакцією $T_n = 1033$ К [26].

Сполука SnS_2 має структуру типу CdI_2 , яка складається з щільно упакованих атомних шарів олова розташованих між двома шарами сірки [27, 28]. На сьогоднішній день відомо більше ніж 200 політипів SnS_2 , з яких було досліджено лише 21 [29]. Експериментально спостерігались лише 3 основні політипи $2H$, $4H$ та $18R$ [30]. Шарувата структура матеріалу SnS_2 формується за рахунок поєднання ковалентного і Ван-дер-Ваальсових зв'язків.

Сполука має гексагональну структуру з просторовою групою симетрії P_{3m1} . В той час як моносουλфід олова має шарувату структуру типу NaCl з орторомбічною кристалічною ґраткою ($a = 0,432$, $b = 1,11$ та $c = 0,398$ нм) та просторовою групою симетрії P_{nma} (рис. 1.2) [31, 32].

Значну увагу дослідників привертають плівки сполуки SnS та SnS_2 у зв'язку з можливістю їх використання в оптоелектроніці та геліоенергетиці. Це пов'язано з унікальними фізичними властивостями даних матеріалів які наведені у табл. 1.1.

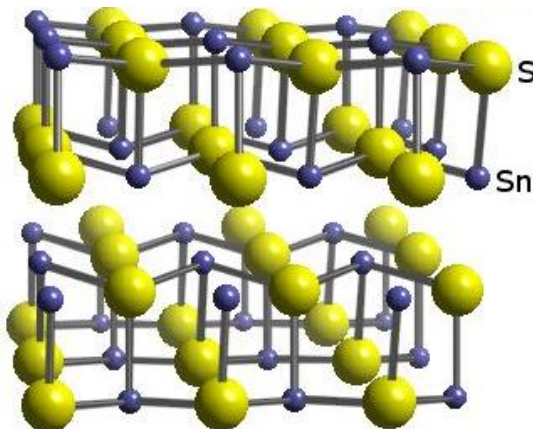


Рис. 1.2. Кристалічна структура сполуки SnS

Основні властивості SnS та SnS₂ [33, 34]

Параметри	α -SnS	2H-SnS ₂
Кристалічна ґратка		
Кристалічна структура	Орторомбічна	Гексагональна
Стала ґратки, нм	$a = 0,43291;$ $b = 1,11923;$ $c = 0,39838.$	$a = 0,3648;$ $c = 0,5899.$
Симетрія	P _{nma}	P _{3m1}
Густина ρ_0 , г/см ⁻³	5,08	4,47
Теплоємність при 300 К C_p , дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	45	70,06
Електрофізичні властивості		
Ширина $33 E_{g ind}$, еВ	1,075	2,18
Тип провідності	p	n
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	-	51,5
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	90	-
Питомий опір ρ , Ом · см	0,06	1,11
Ефективна маса дірок m_p^*	0,2 m_0	-
Ефективна маса електронів m_e^*		1,8 m_0 [35]
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	32/14	17,7/7,57
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$2,24 \cdot 10^{24}$	$7,32 \cdot 10^{24}$
Термодинамічні та інші властивості твердого стану		
Температура плавлення, К	1154±2	1143±15
Коефіцієнт термічного розширення α_0 , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	3,767 [36]	0,95 [37]
Спорідненість до електрону χ , еВ	3,65 [38]	4,16 [39]
Робота виходу електрону, ϕ , еВ	4,2	4,81 [39]

Зокрема, сполука SnS_2 має n -тип провідності, великий коефіцієнт поглинання світла $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ [4] та досить високу рухливість носіїв заряду $\mu = 18\text{--}230 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [7, 8, 40, 41]. Оптична ширина $3\bar{3}$ дисульфиду олова змінюється в інтервалі $E_g = 2,12\text{--}2,44 \text{ еВ}$ в залежності від структурних особливостей та методу одержання матеріалу [7-11]. Ці характеристики роблять її перспективною для використання у сенсорній техніці та при створенні тонкоплівкових СЕ, де SnS_2 розглядається як альтернативний матеріал для заміни традиційного буферного шару CdS [8, 11, 42, 43]. Також тонкі плівки SnS_2 були успішно використані в якості газових детекторів [44, 45], високошвидкісних фотодетекторів [46, 47], літій-іонних [48, 49] та натрій-іонних батарей [32]. Крім того протилежний тип провідності матеріалу SnS та SnS_2 відкриває можливості для формування гетероструктур $p\text{-SnS}/n\text{-SnS}_2$, на основі яких можуть бути створені фотоперетворювачі (ФЕП) [42].

У той же час напівпровідникова сполука SnS , що має провідність p -типу, має унікальні властивості, які обумовлюють її застосування в геліоенергетиці, як поглинаючий шар ФЕП, замість традиційних шарів CdTe , CuInSe_2 (CIS), та $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSS) [1]. Це пов'язано з тим, що цей матеріал має оптимальні оптичні властивості для перетворення сонячної енергії в електричну, оскільки її ширина $3\bar{3}$ SnS ($E_g = 1,3 \text{ еВ}$) [4] відповідає максимуму Шоклі-Квайзера [6], а коефіцієнт поглинання світла складає $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ [4]. Саме тому теоретична ефективність СЕ на основі поглинальних шарів SnS може досягати 33 % [6]. До переваг системи Sn_xS_y відноситься те, що двокомпонентна сполука є не токсичною, а її складові елементи (Sn та S) дешеві та широко поширені у природі.

Однак, максимальна ефективність СЕ на основі SnS у наш час становить тільки 4,4 % [2]. Такий низький ККД пояснюється незадовільною структурною якістю синтезованого матеріалу, великою кількістю дефектів різного типу, присутністю включень вторинних фаз, границя з якими є ефективними рекомбінаційними центрами для нерівноважних носіїв заряду, що генеруються світлом. До того ж, сполука Sn_xS_y має сильну анізотропію оптичних

властивостей, що також ускладнює її застосування в електронних пристроях [50, 51].

1.1.1. Методи отримання плівок SnS₂ та SnS

За останні три десятиріччя, тонкі плівки SnS та SnS₂ були синтезовані різними фізичними і хімічними методами; серед них в табл. 1.2 наведені найбільш поширені шляхи одержання матеріалу напівпровідника. Кожен із методів отримання плівок Sn_xS_y має як свої переваги так і недоліки. Наприклад, метод спреї-піролізу дозволяє отримувати дешеві тонкі шари напівпровідника які, однак, мають недосконалу дрібнокристалічну структуру, для покращення якої необхідне відпалювання матеріалу в токсичному газі H₂S [2, 52]. На противагу хімічним методам, фізичний метод атомного осадження шарів (ALD) використовується для нанесення тонких плівок металів та напівпровідників (включаючи сполуку Sn_xS_y [4, 5]) шляхом послідовного розпилення матеріалу прекурсором [53]. Завдяки унікальній властивості самообмеження реакції, яка проходить на поверхні підкладки, метод ALD забезпечує конформне (з відтворенням рельєфу підкладки) осадження плівки з одержанням одноатомного шару за кожний цикл. Така унікальна можливість методу дозволяє здійснювати точний контроль товщини плівок в нанометровому масштабі. Недоліком даного методу є висока ціна прекурсорів та низька швидкість осадження матеріалу (у випадку сульфїду олова – $t_d \sim 8$ нм/год).

Метод вакуумного термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі (КЗО) широко використовується для отримання тонких плівок бінарних напівпровідників [12-14], він дозволяє отримувати напівпровідникові шари високої кристалічної якості.

Даний метод є технологічно простим та достатньо дешевим.

До того ж методом термічного випаровування у КЗО було отримано високоякісні шари сполуки SnS та SnS₂ [15, 16].

Фізичні та хімічні методи одержання тонких плівок Sn_xS_y

Фізичні методи		Хімічні методи	
Метод нанесення	Посилання	Метод нанесення	Посилання
Атомне осадження шарів (ALD)	[4, 5]	Спрей-піроліз	[54-61]
Спів-випаровування	[62-64]	Занурення у хімічний розчин (CBD)	[65-67]
Випаровування у КЗО	[15, 16]	Хімічне осадження з парової фази (CVD)	[68-70]
Гаряча стінка	[71-73]	Електрохімічне осадження	[74, 75]
Термічне вакуумне випаровування	[11, 76-79]	Іонна адсорбція	[80]
Магнетронне розпилення	[81, 82]	Електронно-променеве осадження	[83]

1.1.2. Структурні особливості, морфологія поверхні та хімічний склад плівок

Плівки SnS зазвичай кристалізуються у термодинамічно стабільній орторомбічній фазі [2, 4, 77, 84], в той час як шари SnS_2 типово мають гексагональну кристалічну структуру $2H$ політипу [11, 52, 54, 55, 85]. Авторами [4] для плівок сульфїду олова отриманих методом ALD, були розраховані параметри ґратки a , b та c , які складають $a = 0,43$ нм, $b = 1,12$ нм та $c = 0,399$ нм. Ці значення добре узгоджуються з еталонними, для монокристалу SnS (JCPDS № 39-0354, $a = 0,43291$ нм, $b = 1,11923$ нм, $c = 0,39838$ нм). Для плівок SnS_2 , одержаних методом CVD [85], автори повідомляють дещо відмінні від еталонних даних параметри елементарної комірки, які мають значення $a = 0,36486$ нм та $c = 0,59176$ нм.

Оскільки матеріал Sn_xS_y має сильну анізотропію властивостей [50, 51], дослідження текстури плівок є важливою задачею для оцінки якості плівок та переважного напрямку росту кристалітів в отриманих шарах. Так в роботі [4] для плівок сульфїду олова, нанесених методом ALD, було виявлено що переважна орієнтація змінюється із [040] до [111] зі збільшенням товщини отриманого шару. Це свідчить про те, що коли товщина плівки стає більшою,

площина [040] змінює орієнтацію з паралельної на перпендикулярну до поверхні підкладки. Така переважна орієнтація, де площини орієнтовані перпендикулярно до підкладки, є бажаною в СЕ, оскільки перенесення носіїв заряду відбувається в площині, яка має більш високу рухливість, а також вздовж стійких до дефектів поверхонь.

Автори роботи [79], де шари SnS були одержані методом термічного вакуумного випаровування, також спостерігали зміну текстури росту плівок з [111] до [040]. При температурах підкладки нижче $T_s < 473$ К, шари були орієнтовані у площині [111], тоді як, зразки одержані при температурі $T_s = 553$ К мали переважну орієнтацію [040]. Однак для плівок SnS, що нанесені методом термічного спів-випаровування [64] та сульфуризації плівки олова [86], спостерігалась текстура росту [040] для всього діапазону температур.

Аналіз літературних даних [4, 61, 73] показав, що морфологія поверхні та хімічний склад плівок Sn_xS_y в значній мірі залежать від методу одержання та фізико-технологічних умов нанесення. Зокрема, на рис. 1.3 показано, що як метод осадження плівок Sn_xS_y так і температура підкладки значно впливає на морфологію поверхні отриманих зразків.

Для зразків отриманих методом ALD [4], розмір зерен збільшується зі збільшенням температури підкладки, що свідчить про покращення якості кристалічної структури плівок SnS. Низькотемпературні зразки, які одержані методом гарячої стінки [73] при $T_s = 483$ К, мають чітку пластинчасту кристалічну структуру. Підвищення температури підкладки до $T_s = 563$ К призводить до збільшення товщини пластинчастих зерен. У випадку зразків Sn_xS_y , отриманих хімічним методом спреї-піролізу [61], форма кристалітів змінюється зі сферичної (при $T_s = 573$ К) до пластинчастої (при $T_s = 648$ К) зі збільшенням температури підкладки.

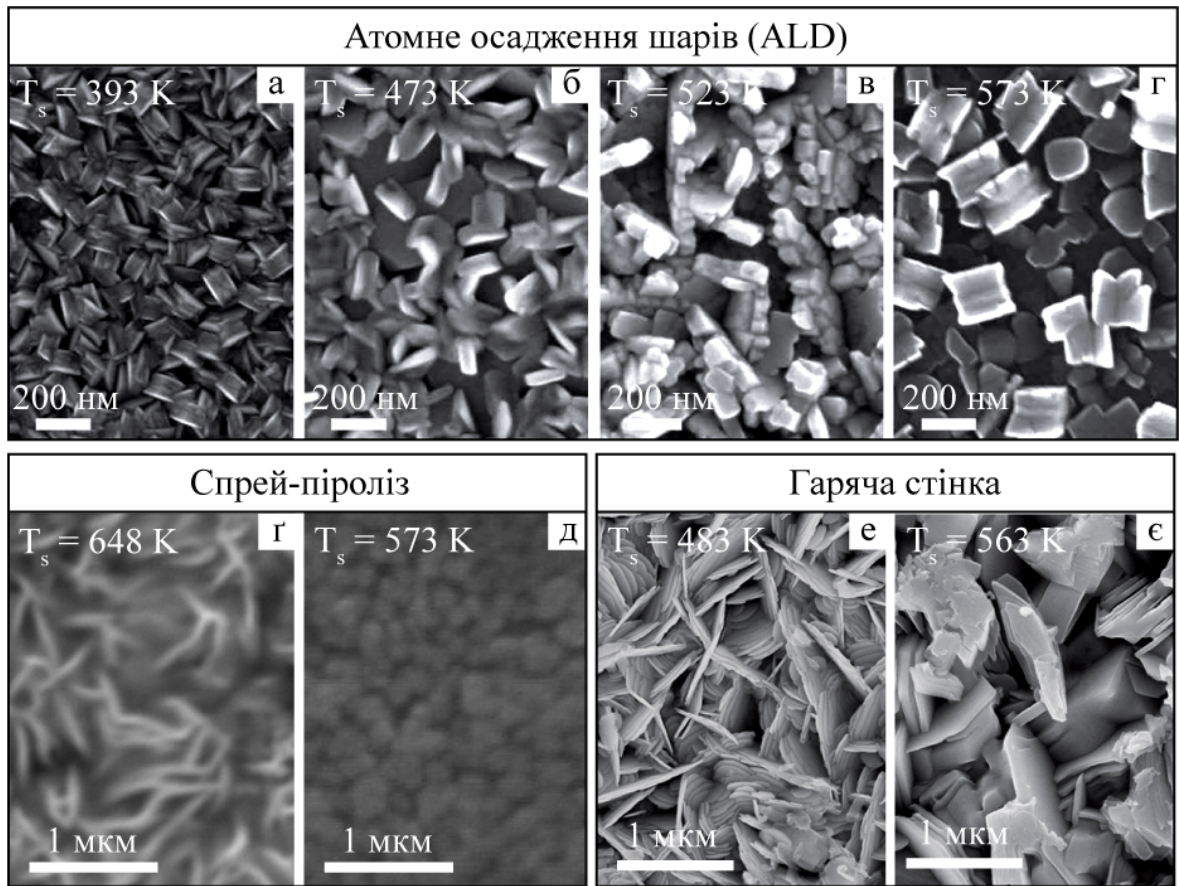


Рис. 1.3. Електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні плівок Sn_xS_y отриманих різними методами при різній температурі підкладки: атомне осадження шарів – $T_s = 393 \text{ K}$ (а), $T_s = 393 \text{ K}$ (б), $T_s = 393 \text{ K}$ (в), $T_s = 393 \text{ K}$ (г); спреї-піроліз – $T_s = 648 \text{ K}$ (r), $T_s = 573 \text{ K}$ (д); гаряча стінка – $T_s = 483 \text{ K}$ (e), $T_s = 563 \text{ K}$ (е) [4, 61, 73]

Різниця в морфології поверхні шарів Sn_xS_y отриманих різними методами є достатньо великою та впливає на структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок [4, 61, 73]. Також слід відмітити, що збільшення температури підкладки призводить не тільки до зростання зерен, але і до збільшення відстані між ними. Це свідчить про збільшення площі поверхні плівок та її шорсткості, що в свою чергу може призводити до високих показників рекомбінації як в межах матеріалу, так і на p - n -переході [87, 88].

Літературний огляд по дослідженню елементного складу плівок Sn_xS_y показав, що стехіометрія зразків також залежить від температури підкладки та методу одержання матеріалу. А саме, відношення атомної концентрації Sn/S (γ_{SnS}), для плівок отриманих методом ALD [4], дещо відхиляється від еталонного значення стехіометрії для сполуки SnS ($\gamma_{\text{SnS}} = 1$) від $\gamma_{\text{SnS}} = 1,04$ до $\gamma_{\text{SnS}} = 1,09$, для шарів отриманих за температурою підкладки $T_s = 523$ К та $T = 573$ К, відповідно. Зміна значення γ відбувається в однаковому температурному діапазоні розпаду прекурсору олова, вище $T = 523$ К. Для зразків нанесених методом гарячої стінки [73], співвідношення Sn/S дещо змінюється в діапазоні $\gamma_{\text{SnS}} = 1,05$ – $1,10$, в залежності від температури нанесення плівок. Одержані значення є близькими до стехіометрії сполуки SnS . В плівках також було виявлено 8–10 % кисню, присутність якого може бути пояснено дифузією зі скляної підкладки (SiO_2) при нанесенні плівки та взаємодією зразка із повітрям. В роботі [61], авторами було досліджено вплив температури підкладки на хімічний склад зразків Sn_xS_y одержаних методом спреї-піролізу. Встановлено, що за температури $T_s = 648$ К плівки мають склад близький до стехіометрії SnS ($\gamma_{\text{SnS}} = 1,18$), хоча зразки дещо збагачені на олово. В той же час, плівки нанесені за температури нижче $T_s < 648$ К мають співвідношення $\gamma_{\text{SnS}} = 1,47$, що свідчить про високу концентрацію олова у зразках.

1.1.3. Фазовий склад зразків

Як показали роботи [89, 90], одним з найбільш ефективних методів фазового аналізу сполук Sn_xS_y є раманівська спектроскопія. Даний метод здебільшого використовується спільно з рентгеноструктурними дослідженнями та дозволяє однозначно ідентифікувати як фазовий склад зразків так і присутність в них політипів [82, 91]. Однак, у багатьох випадках автори робіт по вивченню плівок Sn_xS_y , роблять однозначні висновки про фазовий склад отриманих зразків базуючись тільки на рентгеноструктурних дослідженнях.

Так для плівок Sn_xS_y , отриманих методом спреї-пліролізу [61], фазовий склад зразків сильно залежав від температури нанесення. Авторами встановлено, що плівки отримані в діапазоні температур $T_s = 573\text{--}673$ К мають домінуючу орторомбічну фазу SnS , в той час як зразки отримані при температурах вище $T_s > 723$ К, демонструють домінуючу фазу SnS_2 . Наряду із основними фазами SnS та SnS_2 , у плівках також було виявлено вторинну фазу сполуки Sn_2S_3 , мінімальна кількість якої спостерігається у діапазоні температур $623 < T_s < 673$ К.

У роботі [92], плівки SnS були отримані простим двоступеневим методом, що включає осадження тонкого шару олова з його подальшою сульфуризацією. Процес одержання плівок сульфїду олова включав нанесення шару Sn на підкладку з натрієво-кальцієвого скла (методом магнетронного розпилення) з подальшим відпалювання у парах сірки за різних температур. Як результат, плівки відпалюванні за температури $T_a = 573\text{--}623$ К, мали однофазну орторомбічну структуру сульфїду олова з текстурою росту [111].

Аналіз раманівських спектрів та дифрактограм від зразків сульфїду олова отриманих методом ALD [4] за температур $T_s = 293\text{--}573$ К показав, що всі одержані плівки є однофазними та мають орторомбічну структуру SnS . Встановлено, що додаткових вторинних фаз (SnS_2 або Sn_2S_3) у плівках, виявлено не було.

1.1.4. Оптичні та електрофізичні властивості шарів

Літературний огляд оптичних властивостей плівок Sn_xS_y показав, що неупорядкована кристалічна структура полікристалічних шарів Sn_xS_y , ускладнює визначення оптичної ширини ЗЗ матеріалу. Так, наприклад, в роботах [4, 67, 76, 78, 93-95] показано, що ширина ЗЗ сполуки Sn_xS_y в значній мірі залежить від фізико-технологічних режимів одержання та товщини плівок. Це може бути пояснено ефектом кристалічності (збільшення розміру кристалітів) [95, 96], зміною орієнтації кристалу [97] та кристалографічних осей росту в матеріалі за рахунок сильної анізотропії оптичних властивостей у Sn_xS_y [50, 51]. Однак, в ряді досліджень було повідомлено, що такий ефект може бути пов'язаний з можливістю існування в матеріалі як прямих [4, 78] так і не прямих [42] міжзонних переходів. Не зважаючи на таку поведінку матеріалів Sn_xS_y , типові значення ширини ЗЗ плівок SnS лежать в діапазоні $E_g = 1,1-1,5$ еВ, в той час як E_g сполуки SnS_2 складає $E_g = 2,2-2,8$ еВ.

Електрофізичні властивості плівок Sn_xS_y також сильно залежать від методу одержання та технологічних умов нанесення шарів. Зокрема, в роботі [98] авторами було встановлено, що питома провідність плівок, одержаних методом спреї-піролізу, зростала від $\sigma = 3,85 \cdot 10^{-7}$ до $\sigma = 1,13 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹ зі збільшенням температури нанесення. У роботі [40], для шарів SnS_2 отриманих методом SILAR, також було визначено значення питомої провідності яке становило $\sigma = 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Разом з тим для монокристалів SnS_2 , нанесених хімічним методом, авторами [41], спостерігалась дуже висока питома провідність матеріалу $\sigma = 1,37 \cdot 10^{-1}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

Аналіз літературних джерел по вивченню локалізованих станів у плівках SnS_2 показав, що для шарів дисульфиду олова отриманих методами вакуумного термічного випаровування [98] та спреї-піролізу [55], автори спостерігали донорні рівні з енергією активації $E_a = 0,25-0,26$ еВ. Також, у роботі [99] для плівок SnS_2 , на залежностях провідність-температура, було виявлено дві

ділянки з різним кутом нахилу до осі напруги. З кута нахилу цих ділянок, були визначені енергії активації, які складали $E_{a1} = 0,20$ еВ (в діапазоні температур вимірювання $T = 300\text{--}365$ К) та $E_{a2} = 0,25$ еВ ($T = 365\text{--}400$ К). У роботі [98] (для плівок SnS_2), на σ – T -залежностях, також спостерігались дві ділянки з різним нахилом до осі температур з яких було знайдено активаційні енергії локалізованих станів. На ділянці, що відповідає температурі нижчій 242 К, енергія активації донорів становила $E_{a1} = 0,26$ еВ, а на ділянці вище $T = 242$ К – $E_{a2} = 0,47$ еВ.

1.2. Термічний та лазерний відпал плівок Sn_xS_y

Добре відомо, що термічний відпал сприяє поліпшенню кристалічної якості напівпровідникових матеріалів [21]. Проте, однією з основних технологічних проблем створення СЕ на основі плівок SnS , є випаровування сірки в процесі термічного відпалювання поглинаючого шару [100, 101]. З іншого боку, це відкриває можливості контролю фазового складу матеріалу Sn_xS_y за рахунок леткості сірки [22]. Наприклад, спосіб одержання тонких плівок SnS шляхом термічного відпалювання зразків SnS_2 було продемонстровано в роботі [82]. Авторами було встановлено, що термічне відпалювання плівок SnS_2 , які були нанесені методом магнетронного розпилення в закритому графітовому боксі, приводить до фазового переходу в фазу $\text{SnS}_2\text{--SnS}$. Однак отримані плівки містили невелику кількість фази Sn_2S_3 та тонкий шар $\beta\text{-Sn}$, який був розташований на поверхні зразка. В роботі [32], також було запропоновано метод трансформації плівок SnS_2 в SnS шляхом термічного відпалу шарів дисульфиду олова в атмосфері аргону. Незважаючи на ці досягнення, вплив умов відпалу на властивості плівок Sn_xS_y вивчені недостатньо.

На ряду з перспективними можливостями термічної обробки плівок Sn_xS_y , лазерна технологія також є потужним інструментом, що дозволяє

покращити якість кристалічної структури монокристалів та сильно неупорядкованих полікристалічних плівок, з додатковими можливостями фазового переходу в напівпровідниках [17-20]. Це відкриває можливості для подолання обмеження в отриманій на даний час ефективності СЕ, що виникають за рахунок рекомбінаційних втрат носіїв на дефектних центрах або через наявність неприйнятних для ефективної роботи перетворювачів сонячної енергії вторинних фаз. Однак, лазерне опромінення плівок SnS було проведене тільки в одній роботі [102]. Авторами було досліджено вплив лазерного опромінення на структурно-фазові особливості та оптичні властивості плівок SnS отриманих хімічним осадженням. Водний розчин містив ацетон, хлорид олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), триетаноламін ($(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$), гідроксид амонію ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та дистильовану воду. Підкладки були занурені в цей розчин, який підігрівали до 333 К протягом 6 годин. Отримані плівки мали товщину 1 мкм. Опромінення отриманих зразків було проведене за допомогою Nd:YAG лазера з довжиною хвилі 532 нм, потужністю $W = 300$ мДж та тривалістю імпульсу $\tau = 10$ нс. Було встановлено, що відпалювання зразків SnS приводить до формування вторинної фази SnO_2 . При цьому, оптична ширина λ матеріалу збільшилась з $E_g = 1$ еВ до $E_g = 1,9$ еВ для неопроміненого та опроміненого зразків, відповідно. Однак формування гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ шляхом лазерної обробки зразків SnS_2 в роботі не здійснювалося.

1.3. Фоточутливі приладові структури на основі сполук SnS_2 та SnS

Зазвичай процедура формування ГП на основі плівок Sn_xS_y для геліоенергетики та оптоелектроніки є багатоступеневою та включає цілий ряд етапів, деякі з яких є екологічно небезпечними (відпал у атмосфері H_2S). Так наприклад, у роботі [2] групою вчених з Массачусетського технологічного інституту було отримано СЕ на основі багат шарової структури, що включала

плівки сульфїду олова ($\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{SnS}/\text{SnO}_2/\text{Zn}(\text{O,S})/\text{ZnO}/\text{ITO}/\text{Al}$) з рекордною ефективністю 4,4 % (рис. 1.4). На скляні підкладки, покриті струмознімальним підшаром молібдену, методом осадження атомних шарів (ALD), було нанесено плівку SnS з товщиною 400 нм, яка відігравала роль поглинального шару ФЕП. У подальшому було проведено термічне відпалювання цього зразка протягом 1 год за температури вище 673 К у атмосфері H_2S . Буферний шар $\text{Zn}(\text{O,S})$ був нанесений методом ALD, товщина якого становила $d = 30$ нм. Для зниження рекомбінаційних втрат у СЕ, між шарами SnS та $\text{Zn}(\text{O,S})$ було нанесено плівку SnO_2 товщиною менше $d < 1$ нм. В якості віконного шару було використано шар ZnO з товщиною $d = 10$ нм. Верхні алюмінієві струмознімальні контакти (товщиною $d = 500$ нм) були нанесені методом електронно-променевого випаровування.

Автори встановили, що відпалювання шару SnS приводить до збільшення розмірів кристалітів, що в свою чергу збільшує рухливість носіїв заряду та зменшує кількість границь зерен. Даний технологічний процес одержання та оброблення всіх складових шарів СЕ є достатньо складним та вимагає використання високо коштовного обладнання.

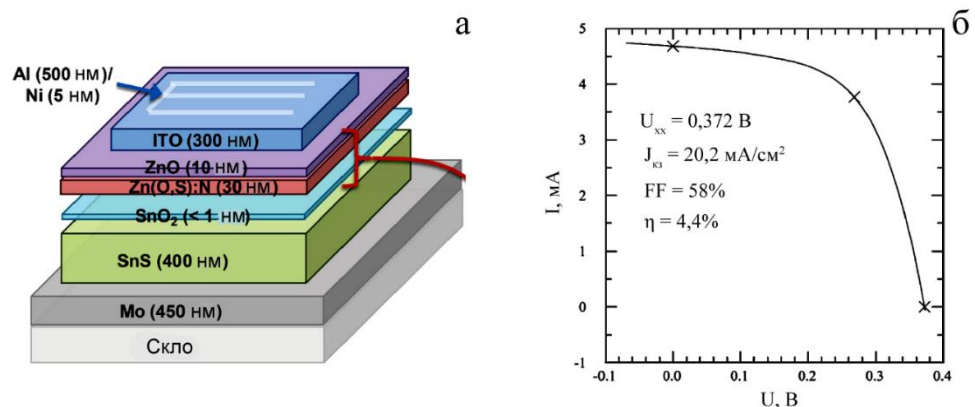


Рис. 1.4. Структура рекордного сонячного елемента з конструкцією «Substrate» на основі плівок SnS (а) та світлова ВАХ відповідного СЕ (б) з його робочими характеристиками (на вставці).

У роботі [103] було вивчено узгодження зонних діаграм у гетероструктурі $n\text{-Zn(O,S)}/p\text{-SnS}$ з різною концентрацією сірки у шарі Zn(O,S) (рис. 1.5). Автори стверджують, що критичним параметром який впливає на ККД приладів є великий зсуву зон провідності (СВО) між поглинальним SnS та буферним Zn(O,S) шарами. Розрахунки свідчать, що ГП структури з $S/\text{Zn} = 0,37$ та $S/\text{Zn} = 0,5$ у плівках Zn(O,S) , мають помірно позитивне значення СВО, яке складає 0,17 еВ та 0,37 еВ, відповідно. Згідно до теоретичних принципів узгодження зонних діаграм, такі значення є сприятливими для ефективної роботи плівкових ФЕП. В той же час, буферний шар з більшою концентрацією сірки ($S/\text{Zn} = 0,64$), утворює неоптимальний позитивний СВО (0,86 еВ) у гетероструктурі $n\text{-Zn(O,S)}/p\text{-SnS}$, який негативно впливає на параметри СЕ. Одержані результати також добре узгоджуються з експериментальними даними вимірюваних характеристик СЕ, що свідчить про критичну залежність ККД приладів від СВО (рис. 1.6).

Методом плазмо-хімічного осадження з газової фази SnCl_4 та H_2S було отримано СЕ зі структурою $\text{TCO}/\text{SnS}_2/\text{SnS}/\text{Al}$ [42]. Віконний шар SnS_2 був осаджений на скляну підкладку, покриту струмозмінальним підшаром TCO за наступними параметрами: температура підкладки $T_s = 423$ К; потужність яка прикладена до електродів – 25 мВт/см²; тиск пари $P = 4,3$ Па; відносна концентрація пари прекурсору – 0,12. В свою чергу, плівка поглинача SnS була осаджена при $T_s = 473$ К, потужності – 250 мВт/см², тиску $P = 4,3$ Па та концентрації – 0,4. Товщина тонких плівок SnS_2 і SnS складала $d = 0,15$ та $d = 0,35$ мкм. Верхні металеві контакти (Al), були осаджені на SnS шляхом вакуумного випаровування.

Діаметр та товщина отриманих контактів складала $0,2$ см та $d = 0,8$ мкм, відповідно. Знімання темної вольт-амперної характеристики (ВАХ) досліджуваної структури $\text{TCO}/\text{SnS}_2/\text{SnS}/\text{Al}$ показало, що вона має діодний характер.

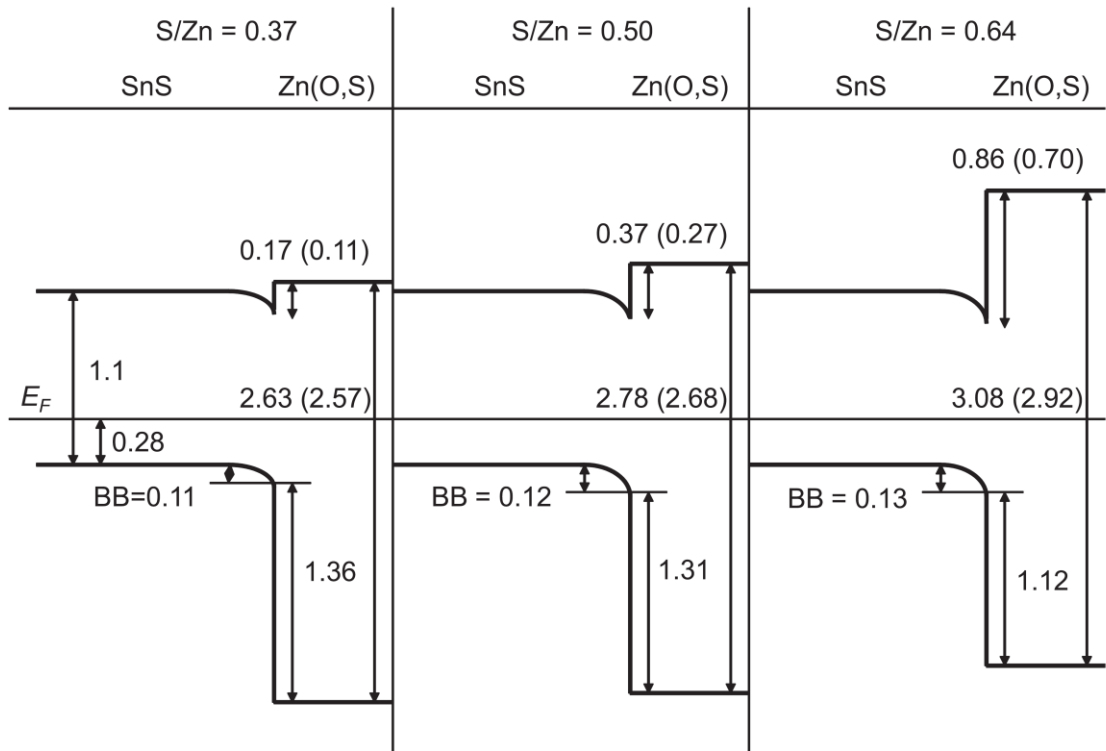


Рис. 1.5. Енергетичні зонні діаграми ГП $n\text{-Zn(O,S)}/p\text{-SnS}$ з різною концентрацією сірки ($S/\text{Zn} = 0,37, 0,5$ та $0,64$ еВ) у шарі Zn(O,S) .

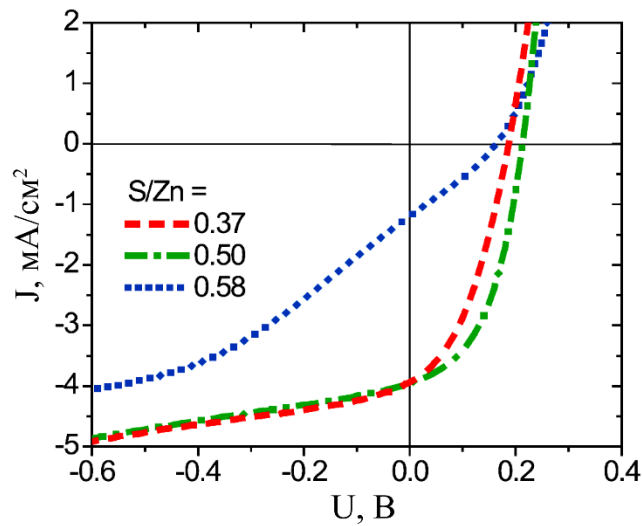


Рис. 1.6. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП $n\text{-Zn(O,S)}/p\text{-SnS}$ з різною концентрацією сірки ($S/\text{Zn} = 0,37, 0,5$ та $0,64$ еВ) у шарі Zn(O,S) .

Також при освітлені автори роботи спостерігали невеликий фотовольтаїчний ефект із напругою холостого ходу близько $U_{xx} = 0,35$ В та густиною струму короткого замикання $J_{kз} = 1,5$ мА/см².

Робота [104] присвячена отриманню та дослідженню багатошарових структур ITO/CdZnS/SnS/In для їх використання в якості СЕ. Зразки $Cd_{1-x}Zn_xS$ з різною концентрацією Zn були отримані фотохімічним методом на скляні підкладки покриті підшаром ITO. Товщина плівок та час осадження складали $d = 0,1-0,2$ мкм та $t_d = 30$ хв, відповідно. Отримання зразків проводили з водного розчину який містив 2 ммоль/л $CdSO_4$ та 100 ммоль/л $Na_2S_2O_3$. Значення рН розчину доводили до 3 за допомогою H_2SO_4 . Плівка поглинача SnS товщиною $d = 2$ мкм була одержана методом пульсуючого електрохімічного осадження на попередньо нанесений шар CdS. Водний розчин містив 30 ммоль/л $SnSO_4$ та 100 ммоль/л $Na_2S_2O_3$ який використовувався для одержання зразків з концентрацією рН 2,7. Плівки SnS наносилися протягом 30 хв при кімнатній температурі. Було встановлено, що СЕ зі структурою $Cd_{1-x}Zn_xS/SnS$, де $x = 0,13$ мав найкращу ефективність, яка становила 0,7 %.

Всі вищеописані методи отримання гетероструктур на основі сполук Sn_xS_y є достатньо технологічно складними до того ж самі плівки можуть містити вторинні фази, які негативно впливають на ефективність СЕ на їх основі.

Огляд літератури [105-107], з числового моделювання характеристик ФЕП показав, що для ефективної роботи СЕ на основі плівок SnS, рекомендовано:

- 1) зробити підбір оптимальних товщин поглинаючого та буферного шарів;
- 2) провести оптимальний вибір внутрішніх характеристик матеріалу SnS і буферного шару;
- 3) зменшити поверхневу рекомбінацію на нижньому металевому контакті.

Як результат, ефективність СЕ на основі сульфїду олова з оптимізованими характеристиками теоретично може досягати $\eta = 30\%$ (рис. 1.7), що також добре узгоджуються з розрахунками Шоклі–Квайзера [6].

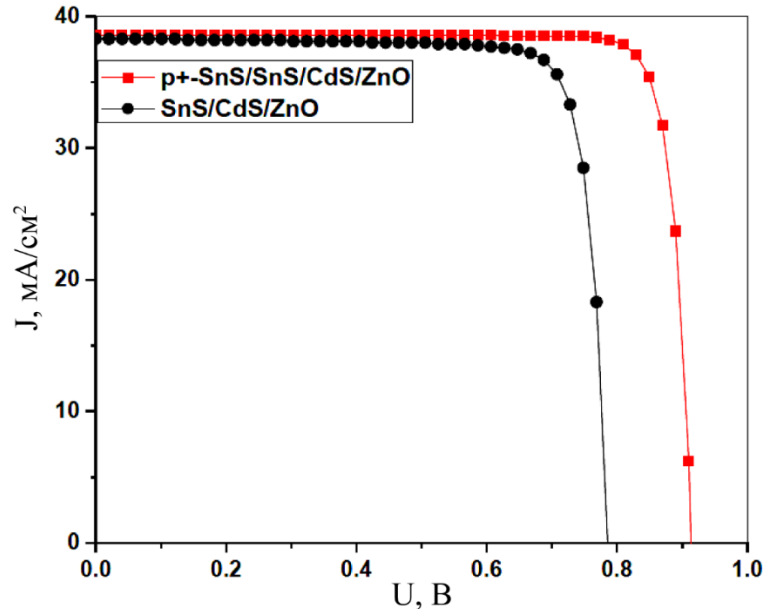


Рис. 1.7. Змодельовані світлові ВАХ гетероструктури n -CdS/ p -SnS

Висновки до розділу 1

1. Літературний огляд показав, що матеріал SnS та SnS₂ вважається перспективним для його використання в сенсоріці, оптоелектроніці та геліоенергетиці як базовий шар СЕ, газових детекторів, високошвидкістких фотодетекторів та літій-іонних батарей.

2. Серед великої кількості фізичних та хімічних методів одержання плівок Sn_xS_y, особливої уваги заслуговує метод термічного випаровування шихти у КЗО, оскільки він дозволяє одержувати напівпровідникові шари високої кристалічної якості. Встановлено, що структурні, оптичні та електрофізичні властивості, фазовий і хімічний склад зразків SnS та SnS₂ головним чином залежить від температури підкладки та методу нанесення плівок.

3. Встановлено, що термічний відпал зразків Sn_xS_y сприяє значному покращенню якості кристалічної структури матеріалу. Показано, що за рахунок легкості сірки, післяростова обробка зразків Sn_xS_y відкриває можливість контролю фазового складу матеріалу внаслідок фазового переходу $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Незважаючи на ці досягнення, вплив умов термічного відпалювання на властивості плівок Sn_xS_y вивчені недостатньо, а вплив лазерного опромінення плівок SnS_2 , для можливості формування гетероструктур $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$, не проводився взагалі.

4. Встановлено, що для виготовлення СЕ на основі сполуки SnS , у більшості випадків використовується буферний шар CdS , який є традиційним матеріалом у високоефективних плівкових ФЕП на основі CdTe та CIGS . Також, аналіз літературних даних показав перспективу використання альтернативних буферних шарів CdZnS , ZnMgO та Zn(O,S) для формування ГП на основі плівок сульфиду олова. Як результат, ФЕП з рекордними характеристиками $U_{xx} = 0,372$ В, $J_{кз} = 20,2$ мА/см², $FF = 58$ %, $\eta = 4,4$ %, був отриманий в використанні шару Zn(O,S) .

5. Покращення характеристик СЕ на основі плівок SnS можливо шляхом оптимізації їх конструкції, внутрішніх властивостей кожного із складових шарів гетероструктури та шляхом використання концептуально нових підходів (наприклад лазерне опромінення SnS_2) до створення плівкових ФЕП за рахунок зменшення рекомбінаційних втрат. На сьогоднішній день, експериментальні дослідження по даному питанню були проведені лише частково або зовсім не проведені.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Згідно до проведеного аналізу літературних джерел, було визначено наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Дослідити вплив фізико-технологічних умов нанесення плівок Sn_xS_y , одержаних у КЗО, на їх структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості:

— розробити методику осадження однофазних плівок SnS та SnS_2 з відтворюваними характеристиками;

— вивчити елементний склад, структурні та субструктурні властивості шарів одержаних при різних режимах нанесення;

— дослідити оптичні та електрофізичні особливості плівок SnS_2 та визначити параметри ЛС у цій сполуці;

— визначити оптимальні режими отримання плівок SnS та SnS_2 з метою створення фоточутливих гетероструктур на їх основі;

2. Дослідити вплив термічного та лазерного післяростового оброблення плівок SnS_2 на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості:

— дослідити термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ та визначити режими при яких можливе одержання однофазних плівок SnS ;

— вивчити вплив лазерного відпалювання на фізичні властивості шарів Sn_xS_y та сформуванати гетероперехід $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$;

3. Провести дослідження електрофізичних властивостей ГП на основі плівок Sn_xS_y з різними конфігураціями структури:

— дослідити темнові та світлові ВАХ ГП одержаних при оптимальних режимах осадження плівок Sn_xS_y ;

— дослідити темнові та світлові ВАХ ГП структур сформованих за допомогою термічного відпалювання або лазерного опромінення;

— провести моделювання ВАХ ГП p -SnS/ n -CdS з метою його порівняння з експериментом та прогнозування потенціалу СЕ на основі сполуки Sn_xS_y .

Для вирішення поставлених завдань були використані як експериментальні так і теоретичні підходи, що наведені в даному розділі.

2.1. Методика отримання плівок Sn_xS_y та ГП структур на їх основі [62, 108-113]

Напівпровідникові шари SnS та SnS_2 були одержані у вакуумній установці ВУП-5М (ВАТ «Selmi», м. Суми) при тиску залишкових газів у камері не більше ніж $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Необхідність осадження однофазних, близьких до стехіометричного складу плівок з контрольованими оптичними та електрофізичними властивостями, обумовила вибір методу термічного вакуумного випаровування шихти Sn_xS_y у КЗО. Зазвичай, плівки отримані таким методом мають стовбчасту структуру росту кристалітів (зерна за довжиною розташовані перпендикулярно підкладці), яка необхідна для створення високоефективних СЕ на їх основі [114]. Також, достатньо прецензійний контроль товщини осаджуваного шару, може бути здійснений шляхом регулювання температури випарника (T_e) та часу конденсації (t_d).

Важливою перевагою осадження плівок Sn_xS_y у КЗО над іншими методами є високий тиск насиченої пари сполуки SnS ($P_{\text{SnS}} \sim 10$ Па при 923 К) [115], що на чотири порядки перевищує тиск залишкових газів у вакуумній камері ВУП-5М. Така різниця між тисками дає змогу значно зменшити забруднення шарів Sn_xS_y не контрольованими домішками в процесі їх осадження, це в подальшому стає сприятливим фактором для створення фоточутливих ГП структур та спрощує вивчення пасткових та рекомбінаційних ЛС у ЗЗ матеріалу цих приладів. При правильному підборі параметрів осадження плівок Sn_xS_y , у КЗО можна очікувати формування високоякісних шарів з наперед заданими фізичними властивостями.

Схема та 3-D модель системи для одержання тонких шарів Sn_xS_y у КЗО представлена на рис. 2.1. Основною конструктивною складовою системи є керамічна трубка (КЗО) в нижній частині якої розміщена вольфрамова стрічка, що відіграє роль випарника. За рахунок регулювання сили струму, що проходить через випарник, відбувається контроль температури випаровування, яка в свою чергу впливає на швидкість осадження шарів. Навколо керамічної трубки розташований нагрівач КЗО який забезпечує умови осадження плівок Sn_xS_y на підкладку, близькі до термодинамічно рівноважних. А саме, температура стінок КЗО відрегульована таким чином, що осадження сполуки здійснюється переважно на підкладку. Мідний нагрівач підкладки, з безпосередньо зафіксованою на ньому підкладкою, щільно притиснутий до верхньої частини керамічної трубки. Контроль температури випарника та підкладки здійснюється за допомогою хромель-алюмелевих термопар, сигнал від яких надходить до цифрових мультиметрів, вироблених фірмою APPA (APPA Technology Corporation).

Процедура отримання зразків методом КЗО, на прикладі плівок CdTe, CdSe, ZnTe, ZnSe та ZnS більш детально описана у дисертаційній роботі [116]. Температура випарника при осадженні плівок SnS та SnS_2 була однаковою та складала 948 К. Така температура була підібрана експериментально, та є дещо нижчою за температуру плавлення сполуки SnS ($T_n = 1154 \pm 2$ К) та SnS_2

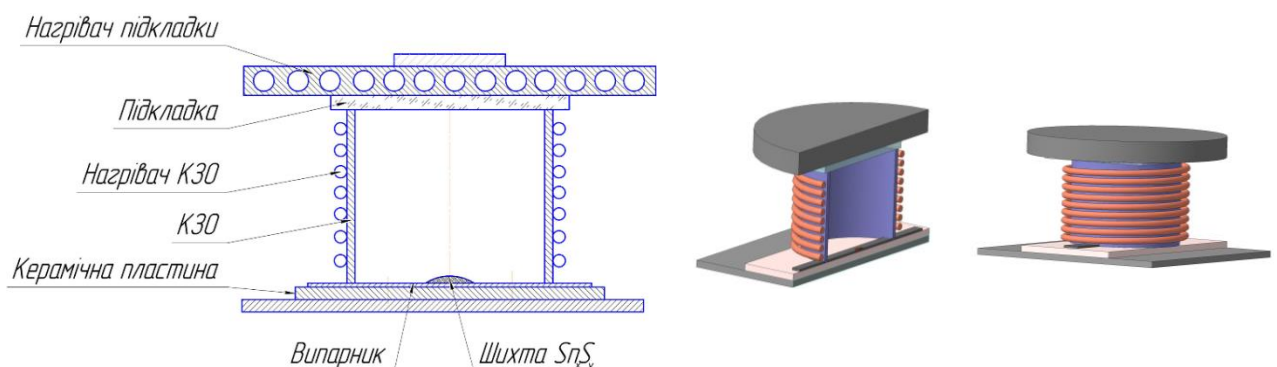


Рис. 2.1. Схема та 3-D модель системи для отримання плівок Sn_xS_y у КЗО

($T_n = 1143 \pm 15$ K), згідно даним роботи [33]. Температура підкладки під час одержання плівок SnS_2 змінювалась в діапазоні $T_s = 473\text{--}723$ K, в той час як для шарів SnS вибраний температурний діапазон був дещо ширший $T_s = 423\text{--}723$ K. При температурах підкладки вище $T_s > 723$ K, осадження сполуки Sn_xS_y на підкладку не відбувалось, що може бути пояснено повним реєвипаровуванням матеріалу. Час осадження плівок був взятий за ключовий параметр для контролю товщини шару та варіювався в діапазоні $t_d = 0,2\text{--}16$ хв.

Отримання шарів проводилось на підкладки зі скла, скла покритого струмопровідним шаром ІТО ($\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$) та Mo , які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні у розчині етилового та ізопропілового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв в кожному. Підкладки з покриттям молібдену ($R_s = 0,1$ Ом/□) були отримані в університеті штату Юта (США), в той час як підкладки з нанесеним шаром ІТО ($R_s = 10$ Ом/□) були придбані у компанії «Kuosega» (Рига, Латвія).

ГП на основі плівок Sn_xS_y , були виготовлені згідно архітектури СЕ типу «Substrate» та «Superstrate». Їх структура наведена на рис. 2.2.

Зразки з конструкцією «Substrate» були сформовані за стандартною технологією виготовлення СЕ на основі CIGS, шляхом заміни поглинаючого шару CIGS на SnS (рис. 2.2. а). Ця процедура була виконана наступним чином: на скляну підкладку покрити струмопровідним підшаром Mo , осаджувався шар сульфїду олова з використанням режимів ($t_d = 2$ хв та $T_s = 723$ K), які сприяють формуванню однофазної плівки зі щільно упакованими, великими кристалітами та оптимальною товщиною шару ($d = 500$ нм), якої достатньо для поглинання більшої частини падаючого сонячного світла [115]. Далі методом хімічного осадження (CBD) було нанесено плівку CdS з n -типом провідності, яка слугувала в якості буферного шару для формування ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$. У подальшому на плівку CdS , методом магнетронного розпилення, наносився шар власного напівпровідника $i\text{-ZnO}$ ($L = 50$ нм) та віконний шар оксиду цинку легованого алюмінієм ZnO:Al ($d = 300$ нм).

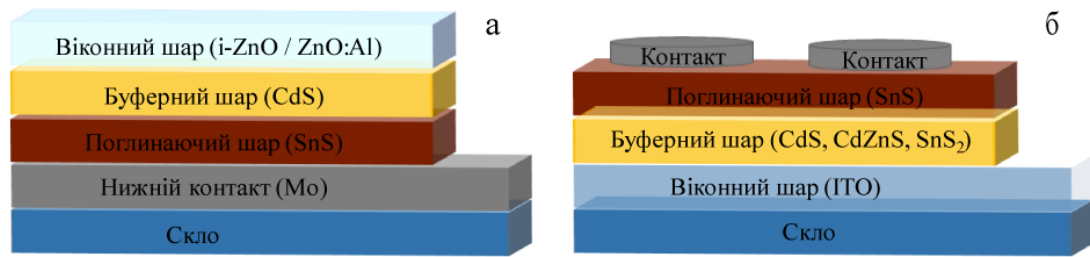


Рис. 2.2. Конструкція СЕ на основі ГП, що містить шари Sn_xS_y типу «Substrate» (а) та «Superstrate» (б).

В результаті, отримана мультишарова структура була розділена механічним методом на 25 окремих СЕ для подальшого вимірювання темнових та світлових ВАХ. Площа окремого СЕ складала $0,05 \text{ см}^2$. Фото типового зразка з такою структурою представлено на рис 2.3.

Прилади, що мали конструкцію «Superstrate» (рис. 2.3. б) були виготовлені з використанням буферних шарів CdS та SnS_2 , які були нанесені на скло покрите струмопровідним прозорим підшаром ITO. Осадження таких буферних шарів здійснювалося методом термічного випаровування у КЗО при наступних режимах: 1) CdS – $T_e = 973 \text{ К}$, $T_s = 723 \text{ К}$, $t_d = 3 \text{ хв}$; 2) SnS_2 – $T_e = 948 \text{ К}$, $T_s = 548 \text{ К}$, $t_d = 12 \text{ сек}$.

Наступний етап нанесення шару SnS при $t_d = 2 \text{ хв}$ та $T_s = 723 \text{ К}$ на який осаджувалися верхні струмознімальні контакти з Al, Sn або In площею $0,03 \text{ см}^2$. Для того щоб забезпечити дифузію металу у верхній шар плівки SnS, зразки підігрівали до температури 373 К та утримували при ній протягом 5 хв. Дана процедура сприяє створенню омичного контакту у структурі метал/напівпровідник за рахунок утворення високолегованого поверхневого шару [117]. Срібна струмопровідна паста (SCP Electrolube) використовувалася для з'єднання дротів з нижнім та верхніми контактними майданчиками зразків для подальшого проведення електричних вимірювань. Фото такого СЕ зі конструкцією ITO/CdS/SnS/Sn наведено на рис. 2.3.

Технологічні режими при яких були нанесені зразки Sn_xS_y з їх відповідними назвами узагальнені в табл. 2.1.

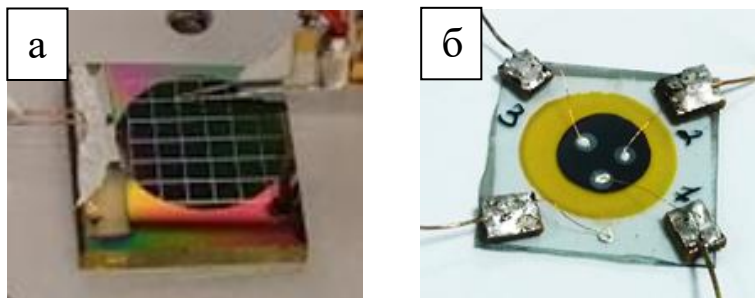


Рис. 2.3. Фото типових СЕ з конструкцією «Substrate» (Mo/SnS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al) (а) та «Superstrate» (ITO/CdS/SnS/Sn) (б)

Таблиця 2.1

Технологічні режими при яких були одержані зразки, на основі плівок Sn_xS_y та їх відповідні назви

T_s , К	Назва зразка
Серія А (зразки отримані з шихти SnS_2 при $t_d = 4$ хв)	
473	A473
523	A523
573	A573
623	A623
673	A673
723	A723
Серія В (зразки отримані з шихти SnS_2 при $t_d = 0,2$ хв)	
448	B448
523	B523
548	B548
Серія С (зразки отримані з шихти SnS при $t_d = 2$ хв)	
423	C423
523	C523
623	C623
723	C723

Назва зразка містить режими його одержання, де велика літера – це серія, а три наступні цифри – температура підкладки (T_s).

2.2. Методики післяростової обробки зразків SnS₂ та формування ГП на основі плівок Sn_xS_y: термічний та лазерний відпал [112, 113]

Для проведення термічного та лазерного оброблення зразків, плівки SnS₂ були отримані за $t_d = 16$ хв та $T_s = 523$ К.

2.2.1. Термічний відпал плівок SnS₂

Термічний відпал плівок SnS₂ проводився у вакуумній камері установки ВУП 5-М. Вакуум під час відпалу становив $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Температура та час відпалювання змінювалась в інтервалі $T_a = 573\text{--}873$ К та $t_a = 30\text{--}90$ хв. Для зручності, зразкам були призначені назви, які відповідають різним режимами відпалювання. Наприклад, D673-30 означає, що зразок був відпалений при 673 К протягом 30 хв. Режими при яких проводилась термічне оброблення плівок SnS₂ з відповідними назвами узагальнена в табл. 2.2.

Вивчення фазового складу відпалених зразків виявило можливість трансформації матеріалу від SnS₂ до SnS. Ця можливість була використана для формування гетероперехідної структури *n*-CdS/*p*-SnS, яка була отримана наступним чином. На струмопровідний шар ІТО, методом термічного випаровування у КЗО, було нанесено плівку CdS з подальшим осадженням шару SnS₂. Далі зразок був відпалений за температури 773 К протягом 30 хв з метою трансформації матеріалу SnS₂ до SnS. Металеві контакти з олова, площею 0,03 см², були нанесені методом термічного вакуумного випаровування на поверхню SnS. У подальшому, срібна струмопровідна паста була використана для з'єднання дротів зі струмознімальними контактами.

Технологічні режими при яких було проведено термічний відпал плівок SnS₂ та їх відповідні назви

Серія D				
T_a , К	573	673	773	873
t_a , хВ				
30	D573-30	D673-30	D773-30	D873-30
60	D573-60	D673-60	D773-60	–
90	D573-90	D673-90	D773-90	–

2.2.2. Лазерне опромінення шарів SnS₂

Лазерне опромінення зразків SnS₂ проводилось на повітрі з використанням другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda = 532$ нм). Опромінення зразків здійснювалось за допомогою лазерного випромінювання з різною інтенсивністю (I) яка була розрахована за формулою:

$$I = \frac{W}{\tau_t S}, \quad (2.1)$$

де W – потужність лазерного випромінювання;

τ_t – тривалість імпульсу лазерного випромінювання;

S – площа лазерної плями.

Потужність та тривалість імпульсу лазерного випромінювання при опроміненні плівок SnS₂ була незмінною та складала $W = 0,59$ мДж та $\tau = 4$ нс. Розмір площі лазерної плями, що змінювалась в діапазоні $S = 0,0095$ – $0,2$ см², контролювалась відстанню між лазером та зразком.

Після аналізу мікрознімків поверхні, хімічного складу та раманівських спектрів не опроміненого та опромінених зразків з різною I , було вибрано два зразка опромінених з $I_1 = 8,5$ МВт/см² та $I_2 = 11,5$ МВт/см² в яких спостерігалась суттєва модифікація морфології поверхні, зміна хімічного та фазового складу у порівнянні з неопроміненим зразком. Блок-схема технологічного процесу лазерного відпалу зразків наведена на рис. 2.4.

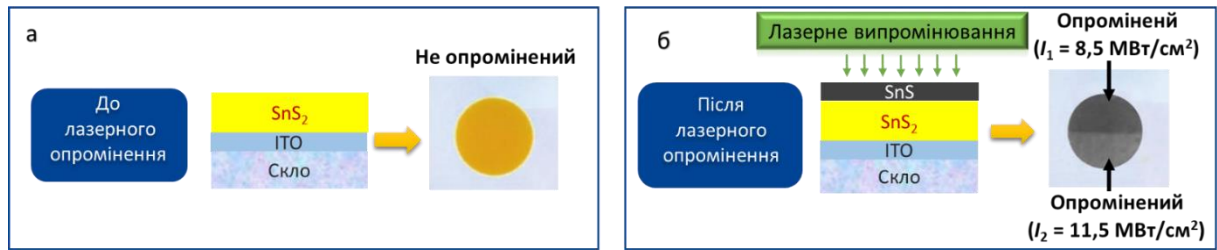


Рис. 2.4. Блок-схема технологічного процесу лазерного опромінення плівок SnS_2 : структура та фото зразка до лазерного опромінення (а), структура та фото зразка після опромінення лазером з інтенсивністю $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$ та $I_2 = 11,5 \text{ МВт/см}^2$ (б)

В результаті лазерного опромінення з інтенсивністю I_1 , на поверхні плівки SnS_2 формувався однорідний за площею шар сполуки SnS , тим самим утворюючи ГП $p\text{-SnS}_2/n\text{-SnS}$.

Після лазерної обробки плівок SnS_2 , методом термічного випаровування у вакуумі, на одержані зразки, наносились струмознімальні олов'яні або алюмінієві контакти для подальшого вимірювання ВАХ.

2.3. Методики дослідження структурних властивостей та фазового складу шарів Sn_xS_y [110, 112]

2.3.1. Дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків

Морфологія поверхні та хімічний склад плівок Sn_xS_y вивчались за допомогою сканувального електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM 650 з інтегрованою енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією Apollo X (ЕДРС). Товщина одержаних шарів Sn_xS_y була визначена шляхом фотографування поверхні сколу плівки (шляхом фрактографії). Для дослідження хімічного складу зразків були використані наступні параметри: прискорююча напруга – 15 кВ, роздільна здатність детектора – 125,4 еВ, робоча відстань – 7 мм та розмір плями електронного пучка – 5,5. Визначення

концентрації складових сполук проводився у десяти точках на поверхні зразка та на його сколі. Приклад типового вимірювання хімічного складу плівки SnS₂ Серії В, наведено на рис. 2.5.

У подальшому будуть наведені усереднені значення хімічного складу зразків.

Для переходу від масової до атомної концентрації нами використовувалось наступне співвідношення [118]:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.2)$$

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 оцінки відхилення складу плівок від стехіометричного, використовувалося відношення C_S/C_{Sn} .

Дослідження морфології поверхні плівок проводились за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-MDT (АСМ). Всі вимірювання проводились в напівконтактному режимі, при якому поверхня зразків залишалась без пошкоджень. Шорсткість поверхні зразків (R_{ms}) визначалась за формулою [119]:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}, \quad (2.3)$$

де R_{ms} – середньоквадратичне відхилення профілю від серединної лінії;

n – рівновіддалені точки вздовж лінії профілю;

y_i – вертикальна відстань від серединної лінії до i -тої точки профілю.

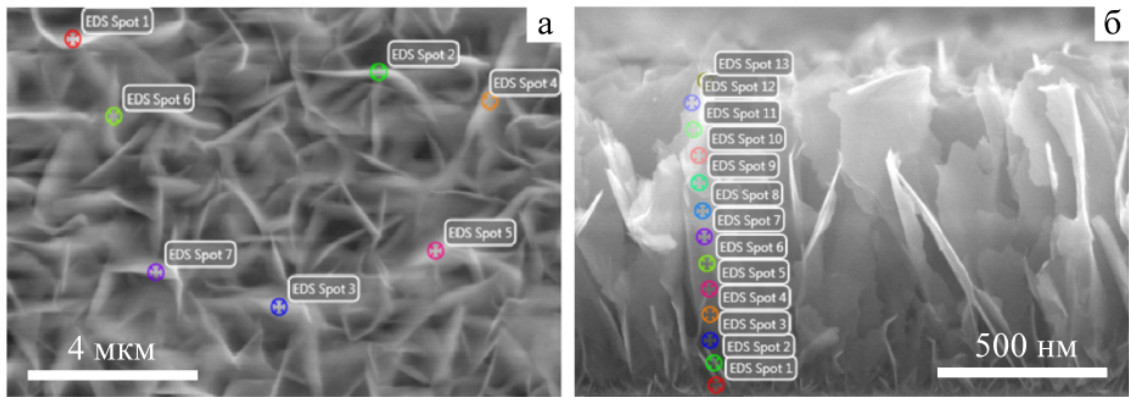


Рис. 2.5. Визначення складу матеріалу на поверхні (а) та сколі (б) плівки, отриманої з шихти SnS₂, методом ЕДРС.

Відповідні атомні концентрації сірки та олова наведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Результати хімічного складу поверхні та сколу плівки A523.
Ділянки виміру ЕДРС відповідають ділянкам відмічені точками на рис. 2.7

Ділянка	C_S , ат. %	C_{Sn} , ат. %	$\gamma_{SnS} (C_{Sn}/ C_S)$
ЕДРС поверхні зразка A523 (рис 2.7 а)			
EDS spot 1	64,83	36,17	0,56
EDS spot 2	65,22	34,78	0,53
EDS spot 3	65,92	35,08	0,53
EDS spot 4	63,15	36,85	0,58
EDS spot 5	63,47	36,53	0,58
EDS spot 6	66,68	33,32	0,50
EDS spot 7	67,4	32,6	0,48
ЕДРС сколу плівки A523 (рис 2.7 б)			
EDS spot 1	57,47	42,53	0,74
EDS spot 3	62,15	37,85	0,61
EDS spot 4	64,4	35,6	0,55
EDS spot 6	64,12	35,88	0,56
EDS spot 8	65,88	34,12	0,52
EDS spot 10	66,02	33,98	0,51
EDS spot 12	64,15	35,85	0,56
Стехиометрія [25]			
Сполука	C_S , ат. %	C_{Sn} , ат. %	$\gamma_{SnS} (C_{Sn}/ C_S)$
SnS	50	50	1
Sn ₂ S ₃	60	40	0.66
SnS ₂	67	33	0.49

2.3.2. Методика рентгеноструктурних досліджень та вивчення субструктури

Визначення структурно-фазового складу плівок дисульфиду олова проводились з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima + та ДРОН-4-07. При дослідженнях використовувалось CuK_α випромінювання та фокусування за Бреггом – Brentano. Зйомка зразків проводилася в режимі безперервної реєстрації (швидкість – $1^\circ/\text{хв}$) у діапазоні брегівських кутів 2θ від 10° до 80° . Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin для попереднього оброблення. Ідентифікація кристалічних фаз проводилася за допомогою програмного забезпечення HighScore Plus та Match з використанням бази даних Crystallography Open Database (COD).

Якість текстури плівок оцінювалась за методикою Харріса [120, 121]. При цьому полюсна густина розраховувалась за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2.4)$$

де I_i , I_{0i} , – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону;

N – кількість ліній, що присутні на рентгенограмі.

Далі будувались 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 [120, 121]:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}. \quad (2.5)$$

Для плівок SnS₂, сталі ґратки a , c матеріалу були знайдені методом Нельсона – Ріллі та розраховані за формулами [120, 121]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.6)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}. \quad (2.7)$$

Лінійна апроксимація отриманих точок проводилася з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету Origin. Даний метод дозволяє знайти сталі ґратки матеріалу з точністю 0.001%.

Сталі ґратки для орторомбічної фази SnS, були розраховані матричним методом з використанням співвідношень [120, 122]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.8)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.9)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Середній розмір (L) областей когерентного розсіювання (ОКР) був визначений за фізичним уширенням дифракційних ліній. Для розрахунків була використана формула Дебая – Шеррера [120-122]:

$$L = \frac{0,94 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta}, \quad (2.10)$$

де b – фізична ширина піку на половині її висоти;

θ – кут дифракції.

2.3.3 Методика раманівської спектроскопії

Раманівські спектри вимірювались на установці Renishaw InVia90V727 в геометрії зворотного розсіювання при кімнатній температурі. Як джерело збудження використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм та аргоновий зелений з $\lambda = 514$ нм. Запис сигналу здійснювався за допомогою ПЗС-камери. Калібровка приладу проводилась за кремнієвим еталоном, пік від якого повинен відповідати частоті 520 см^{-1} . Енергія збудження та час експозиції при вимірюваннях встановлювались таким чином, щоб можна було отримати достатній сигнал, при цьому не пошкодивши зразок. Згідно цього принципу, в залежності від типу лазера та фази Sn_xS_y , питома потужність лазерного випромінювання та час експозиції знаходились в інтервалі $6,78\text{--}33,89 \text{ Вт/см}^2$ та $20\text{--}120 \text{ с}$, відповідно.

Ідентифікація піків на отриманих раманівських спектрах, проводилась з використанням довідникових даних [90, 123, 124], де кожний пік відповідав певній моді фононних коливань від сполуки SnS_2 , Sn_2S_3 або SnS .

Однак аналіз полікристалічних тонких плівок може бути ускладнений через уширення та зміщення позиції піків на спектрах у порівнянні з еталоном. Це пов'язано з присутністю меж зерен, дефектів та мікронапружень які зазвичай присутні у полікристалічних зразках [125-127]. Цей факт був врахований при аналізі плівок в даній дисертаційній роботі.

Для надійного фазового аналізу сполуки Sn_xS_y , енергія лазера у раманівському спектрометрі, повинна бути близькою до ширини ЗЗ досліджуваного матеріалу. У цьому випадку можна очікувати високого поглинання електромагнітного випромінювання або навіть резонансних умов [128], а отже, і високої інтенсивності вихідного сигналу. Беручи до уваги факт, що кожна із фаз сполуки Sn_xS_y (SnS_2 , Sn_2S_3 та SnS) має різну ширину ЗЗ, були використані дві довжини хвиль збудження лазерного випромінювання. А саме, для ідентифікації фази SnS , оптимальним є збудження з довжиною хвилі $\lambda = 514$ нм, оскільки енергія лазерного випромінювання ($E = 2,41 \text{ eV}$) є

близькою до ширини ЗЗ матеріалу SnS_2 ($E_g = 2,24$ еВ). Для ідентифікації фаз Sn_2S_3 і SnS з шириною ЗЗ ($E_g = 1,09$ еВ) та ($E_g = 1,35$ еВ), відповідно, більш оптимальним є ІЧ-збудження з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм ($E = 1,58$ еВ).

2.4. Методика дослідження оптичних та електрофізичних властивостей плівок Sn_xS_y [110, 113]

2.4.1. Методика оптичної спектроскопії

Спектри оптичного пропускання та відбивання знімались на спектрофотометрі Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжини хвилі $\lambda = 300\text{--}1500$ нм за кімнатної температури. Вимірювання спектрів T та R проводилось на зразках Sn_xS_y , які були нанесені на скляні підкладки з метою уникнення впливу струмознімального шару ІТО на оптичні властивості досліджуваного матеріалу.

Коефіцієнт поглинання (α) матеріалу був визначений зі спектрів пропускання (T) та відбивання (R) за наступним співвідношенням [129]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.11)$$

де d - товщина плівки.

Визначення ширини ЗЗ сполуки Sn_xS_y проводилось у разі прямих та непрямих міжзонних переходів носіїв заряду шляхом побудови залежностей $(\alpha h\nu)^2$ та $(\alpha h\nu)^{1/2}$, відповідно, від енергії фотону ($h\nu$). Далі, екстраполяція лінійної ділянки графіка на вісь $h\nu$ дозволяла визначити ширину ЗЗ матеріалу.

2.4.2. Методика електричних вимірювань

Вимірювання ВАХ та σ - T -залежностей проводились у сандвіч-структурах за стандартною методикою [130]. Темнові ВАХ знімалися за прямої та зворотної напруги з кроком $U = 0,05$ В. Діапазон прикладеної до зразка напруги зміщення залежав від мети дослідження. Наприклад, для того щоб дослідити контактні явища структури, діапазон напруги брався в інтервалі $U = (-0,5) - (+0,5)$ В, а для визначення параметрів ЛС у плівках $U = 0 - 20$ В (або до електричного пробою). Струм, що проходив через зразок, вимірювався за допомогою мультиметра Tektronix DMM 4020. Схема для електровимірювань представлена на рис. 2.6.

Дослідження σ - T -залежностей проводилось у вакуумі, при тиску залишкових газів $P = 5 \cdot 10^{-4}$ Па. Температура зразка змінювалась в діапазоні 298–423 К, а її контроль здійснювався за допомогою хромель-алюмелівої термопари. У подальшому з цих залежностей знаходилась енергія залягання ЛС у 33 матеріалу.

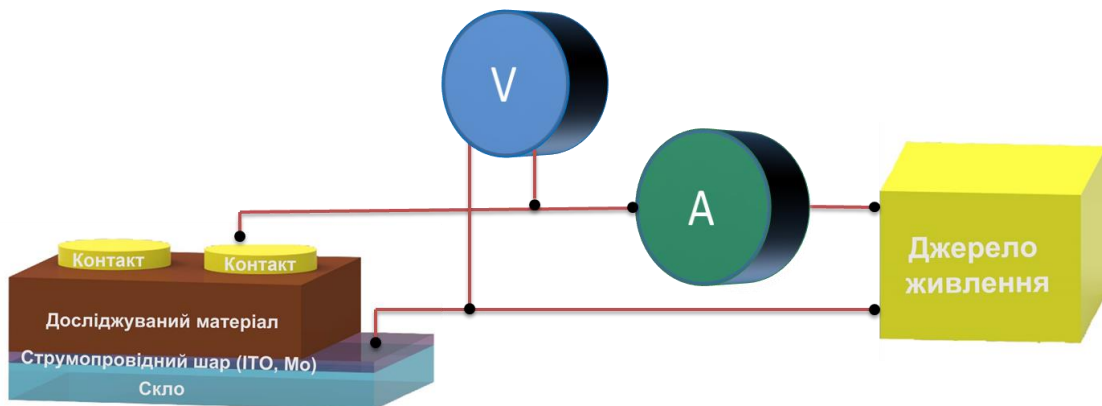


Рис. 2.6. Блок-схема електровимірювань для дослідження ВАХ одержаних зразків

2.4.3. Методика визначення параметрів локалізованих центрів методом аналізу ВАХ СОПЗ

Визначення механізму зарядоперенесення, який обумовлює проходження струму через зразки, проводилось за допомогою методу диференціального оброблення ВАХ, розвиненого у роботах [131-134].

Аналіз ВАХ показав проходження струму у зразках відбувається у режимі струмів обмеженим просторовим зарядом (СОПЗ). В подальшому для обробки ВАХ СОПЗ нами використовувався метод інжекційної спектроскопії (ІС). Основні співвідношення методу ІС одержані у [132-135] та мають вигляд:

$$\eta_{fL} = \frac{\eta}{2\eta-1} \frac{jd}{e\mu U}, \quad (2.12)$$

$$\eta_{sL} = \frac{\rho_L}{e} = \frac{2\eta-1}{\eta} \frac{\eta-1}{\eta} \left[1 - \frac{\eta'}{\eta(2\eta-1)(\eta-1)} \right] \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2}, \quad (2.13)$$

де j – густина струму, що проходить крізь зразок;

U – напруга зміщення;

похідні – $\eta = \frac{d(\ln j)}{d(\ln U)}$, $\eta' = \frac{d^2(\ln j)}{d(\ln U)^2}$, $\eta'' = \frac{d^3(\ln j)}{d(\ln U)^3}$,

e – заряд електрона;

μ – рухливість носіїв заряду в матеріалі;

d – товщина зразка;

ε_0 – діелектрична стала;

ε – діелектрична проникність матеріалу;

n_{fL} – концентрація вільних носіїв заряду при інжекції на аноді (у подальшому індекс L у співвідношеннях будемо опускати);

n_{sL} – фактична концентрація носіїв, що захоплені у пастки біля аноду;

ρ_L – густина об'ємного заряду в матеріалі (на аноді), яка відповідає за обмеження наскрізного струму через зразок.

Використавши добре відоме співвідношення, яке пов'язує концентрацію вільних носіїв у матеріалі та положення рівня Фермі, легко отримати рівняння, що дозволяє визначити енергетичний масштаб при дослідженні ЛС:

$$E_F = kT \ln \frac{j}{U} + kT \ln \frac{j}{U} + kT \ln \frac{\eta}{2\eta-1}, \quad (2.14)$$

де E_F – положення квазірівня Фермі при інжекції;

k – стала Больцмана;

T – температура вимірювання.

Функцію розподілу носіїв заряду $R(E)$, локалізованих на глибоких центрах, одержимо шляхом диференціювання співвідношення (2.13) за енергією:

$$R(E) = \frac{dn_s}{dE_F} = \frac{1}{kT} \frac{2\eta-1}{\eta} \left\{ 1 + \frac{3(\eta-1)\eta\eta' - \eta\eta'' + 3\eta'^2}{\eta^2 \left[(2\eta-1)(\eta-1) - \frac{\eta'}{2} \right]} \right\} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{eL^2} U. \quad (2.15)$$

При використанні низькотемпературного наближення методу ІС вважається, що функція розподілу густини ЛС за енергією $R(E) = dN/dE \sim dn_s/dE$ співпадає з функцією, яка описує розподіл локалізованих носіїв заряду, хоча це і призводить до деяких похибок при відтворенні форми розподілів пасток [132, 135].

Спільне розв'язання рівнянь (2.14) та (2.15) дозволяє знайти функцію $h(E)$ у ЗЗ матеріалу безпосередньо з експериментальних ВАХ СОПЗ. Для цього необхідно визначити три похідні у кожній точці $j - U$ залежності представлений у подвійних логарифмічних координатах. Математично задача зводиться до побудови згладжувального кубічного сплайна, що апроксимує експериментальні точки, диференціювання його у вузлах з подальшим знаходженням функції $R(E)$.

У роботі для визначення параметрів ЛС у плівках SnS₂ використано низькотемпературне наближення методу ІС (обернена задача експерименту), при цьому здійснювалася корекція похибок, що виникали при обробці ВАХ з використанням спрощених виразів запропонованих Нешпуреком і Манфредотті [134, 136]. Методика розрахунку енергії залягання пасткових рівнів у 33 матеріалу та їх концентрації більш докладно викладена у роботах [132, 135]. При обчисленнях вважалося, що діелектрична стала матеріалу становить $\varepsilon = 6,19$, рухливість носіїв заряду дорівнює $\mu_n = 51,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ та є сталою величиною для всіх зразків, ефективна густина станів у зоні провідності SnS₂ дорівнює $N_c = 7,32 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ [34]. Фактор спінового виродження всіх пасток вважався рівним одиниці $g = 1$.

Отримані результати перевірялися шляхом розв'язання прямої задачі експерименту, для цього за знайденими параметрами ЛС будувалися теоретичні ВАХ СОПЗ. Збіг форми вхідної і реконструйованої ВАХ свідчив про правильність визначення параметрів глибоких пасток у матеріалі [110].

2.5. Методика дослідження електричних характеристик СЕ на основі ГП з шаром SnS [109]

Вимірювання темнових та світлових ВАХ СЕ з конструкцією «Substrate» та «Superstrate» проводилось на симуляторі сонячного випромінювання (Упсала, Швеція) при температурі 323 К. В якості джерела світла використовувалась вольфрамова галогенна лампа, спектр та інтенсивність якої майже аналогічний сонячному при умові AM1,5 (100 мВт/см²). Калібрування симулятора сонця проводилось шляхом регулювання інтенсивності світлового потоку галогенної лампи за еталоном, в якості якого слугував СЕ на основі монокристалічного кремнію.

Коефіцієнт випрямлення структури визначався з темнових ВАХ за відношенням струмів при $-0,5$ та $+0,5$ В. Аналіз світлових ВАХ дозволив визначити основні робочі параметри СЕ: $U_{\text{хх}}$, $I_{\text{кз}}$, FF та η .

FF приладу розраховувався за наступним співвідношенням:

$$FF = \frac{P_{\text{макс.}}}{I_{\text{кз}} U_{\text{хх}}}, \quad (2.16)$$

де $P_{\text{макс}}$ – максимальна потужність СЕ.

Ефективність ФЕП визначалася з використанням відомого виразу:

$$\eta = \frac{I_{\text{кз}} U_{\text{хх}} FF}{P_{\text{вх}}}, \quad (2.17)$$

де $P_{\text{вх}}$ – потужність світлового потоку світла, що падав на зразок (100 мВт/см²).

2.6. Методика моделювання ВАХ ГП структур SnS/CdS за допомогою програмного забезпечення SCAPS

Моделювання ВАХ ФЕП на основі ГП з шаром SnS проводилось за допомогою безкоштовного програмного забезпечення SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulation) з метою порівняння експериментальних результатів з чисельним моделюванням та виявлення основних факторів які впливають на низьку ефективність отриманих приладів. Програмний пакет SCAPS був розроблений групою вчених з Гентського університету, Бельгія [137, 138]. Його принцип роботи базується на розв'язанні фундаментальних рівнянь неперервності (2.19) та Пуассона (2.18), які описують зарядоперенесення у ФЕП [139].

Вони мають вигляд:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} [-n(x) + p(x) - N_A^- + N_D^+ + \rho(n, p)] = 0, \quad (2.18)$$

де ψ – електростатичний потенціал;

$\rho(n, p)$ – заряд, що локалізований на глибоких станах;

n та p – концентрація електронів та дірок.

$$\begin{aligned}\frac{\partial j_n}{\partial x} - G(x) + R_n[n(x), p(x)] &= -\frac{\partial n}{\partial t} \\ \frac{\partial j_p}{\partial x} - G(x) + R_p[n(x), p(x)] &= -\frac{\partial p}{\partial t},\end{aligned}\tag{2.18}$$

де R_n та R_p – швидкість рекомбінації;

j_n та j_p – густина струму обумовлена електронами та дірками;

G – швидкість генерації носіїв заряду.

Для отримання надійних результатів числового моделювання, нами були використані вхідні параметри поглинаючого шару SnS з моделі, яка була розроблена в Массачусетському технологічному інституті [105, 140]. Значення параметрів буферного шару CdS та віконного бішару i-ZnO/ZnO:Al були взяті з роботи [141]. Далі, параметри моделі були підібрані таким чином, що симульована ВАХ набувала вигляду близького до експериментальної, враховуючи аналіз реальності цих величин.

Висновки до розділу 2

1. Методом термічного вакуумного випаровування шихти у КЗО, отримані плівки SnS та SnS₂ з різною температурою підкладки $T_s = 423\text{--}723$ К та часом одержання $t_d = 0,2\text{--}16$ хв. СЕ на основі плівок сульфїду олова, одержаних при $T_s = 723$ К, були сформовані з конструкцією «Substrate» та «Superstrate».

2. Термічне відпалювання плівок SnS₂ проводилося у вакуумній камері установки ВУП 5-М. Температура та час відпалювання змінювались в інтервалі $T_a = 573\text{--}873$ К та $t_a = 30\text{--}90$ хв. В той же час, лазерне опромінення зразків SnS₂ було виконано на повітрі з використанням другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda = 532$ нм) з різною інтенсивністю, яка варіювалась в діапазоні $I = 7,5\text{--}11,8$ МВт/см².

3. Дослідження морфології поверхні шарів Sn_xS_y проводилося за допомогою сканувального електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM 650 з інтегрованою енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією Apollo X (для дослідження хімічного складу) та атомно-силового мікроскопа NT-MDT у напівконтактному режимі. Спектри оптичного пропускання та відбивання знімалися на спектрофотометрі Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжини хвилі $\lambda = 300\text{--}1500$ нм за кімнатної температури.

4. Визначення структурно-фазового складу плівок дисульфиду олова проводилося з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima + та ДРОН-4-07 у діапазоні брегівських кутів 2θ від 10° до 80° . Раманівські спектри вимірювались на установці Renishaw InVia90V727 з використанням напівпровідникового лазера з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм та аргонного зеленого з $\lambda = 514$ нм. Питома потужність лазерного випромінювання та час експозиції знаходилися в інтервалі $6,78\text{--}33,89$ Вт/см² та $20\text{--}120$ с, відповідно.

5. Дослідження електричних характеристик ФЕП на основі ГП конструкцією «Substrate» та «Superstrate» виконувалось на симуляторі сонячного випромінювання при умовах AM1,5. Моделювання фізичних процесів у СЕ з ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ проводилося за допомогою програмного пакету SCAPS.

РОЗДІЛ 3

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПЛІВОК Sn_xS_y

Для створення високоефективних СЕ потрібні стехіометричні шари Sn_xS_y з оптимальними структурними, оптичними та електрофізичними характеристиками. Як показав аналіз літературних даних [5, 11, 52, 69, 85, 102], морфологія поверхні та хімічний склад плівок сульфїду та дисульфїду олова в значній мірі визначаються фізико-технологічними умовами їх одержання та післяростового оброблення. А саме, найбільш вагомий вплив на ці властивості відіграють температура підкладки (T_s), температура (T_a) та час відпалювання (t_a) зразків (у випадку термічного відпалювання), інтенсивність лазерного випромінювання (I_a) (у випадку лазерного відпалювання). Тому, в даному розділі було вивчено вплив параметрів T_s , t_a , T_a та I_a на властивості плівок Sn_xS_y , отриманих на неорієнтуючих підкладках (скло, скло/ІТО, скло/Мо) у КЗО й визначено оптимальні режими утворення плівок для подальшого створення СЕ на їх основі.

3.1 Вплив температури підкладки на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y отриманих у КЗО [110, 111]

3.1.1 Плівки одержані з вихідної шихти SnS_2

На рис. 3.1 а–в наведені знімки морфології поверхні тонких шарів Sn_xS_y (серія А), які були отримані з вихідної шихти SnS_2 за різної температури підкладки T_s . Аналіз електронно-мікроскопічних знімків поверхні плівок, одержаних в інтервалі температур $473 \text{ K} < T_s < 723 \text{ K}$, показав, що шари є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин. Подібна форма та розмір кристалітів також спостерігалась у роботах [5, 69, 85]. Слід зазначити, що яскраво виражених дефектів на поверхні не спостерігалось.

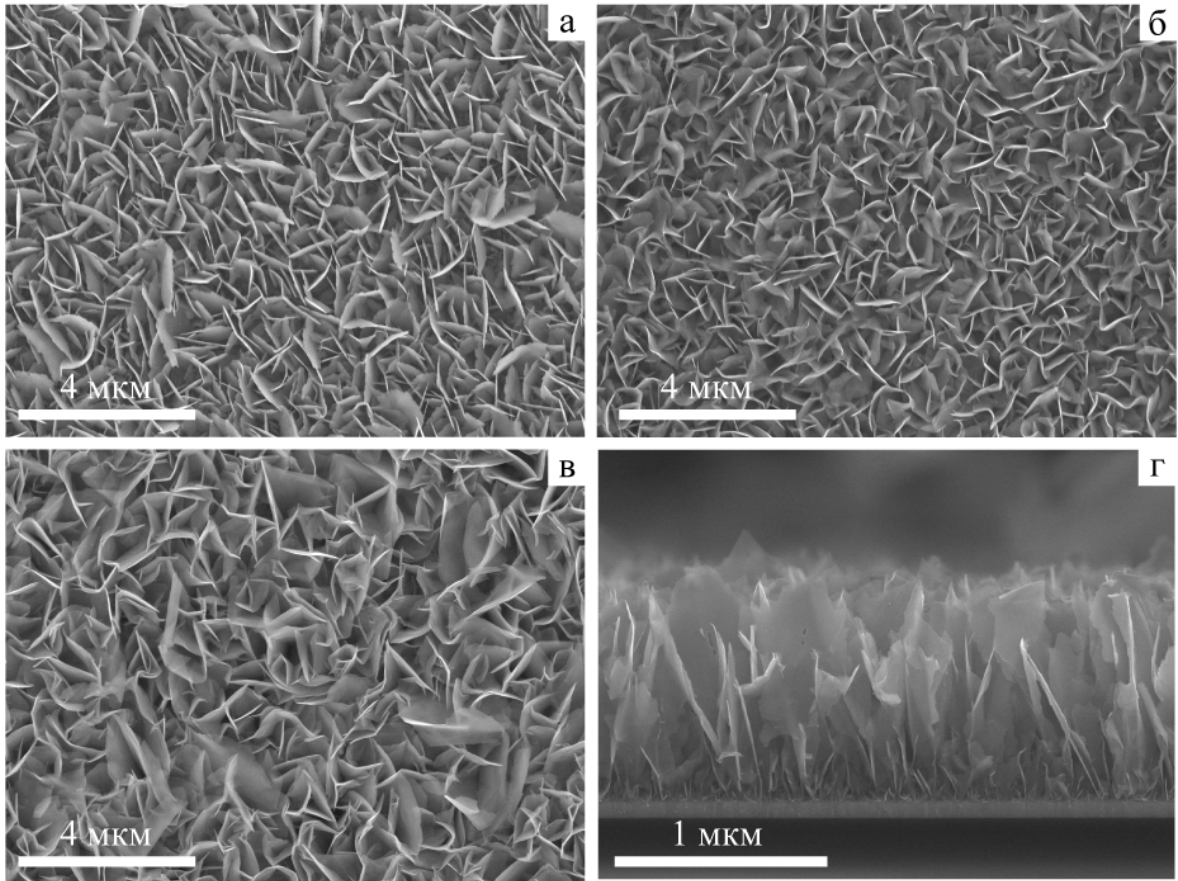


Рис. 3.1. Електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні плівок Sn_xS_y одержаних з шихти SnS_2 за різної T_s (серія А): А573 (а), А673 (б) та А723 К (в) й типова фрактограма сколу плівки (г)

Встановлено, що середній розмір пластинчастих зерен в плівках змінюється в діапазоні $d_l = 0,7\text{--}1,2$ мкм при дослідженій зміні температури підкладки [110]. Товщина кристалітів складає $d_w < 50$ нм. Типова фрактограма плівки (серія А), де також добре видно пластинчастоподібну форму кристалітів, представлена на рис. 3.1 г. Показано, що зерна в шарах орієнтовані в основному вздовж площини, перпендикулярній поверхні підкладки. Було також встановлено, що T_s не здійснює значного впливу на товщину одержаних плівок, яка в середньому складає $d = 1$ мкм.

Результати дослідження методом АСМ морфології поверхні плівок Sn_xS_y (серія А) представлені на рис. 3.2. В результаті аналізу було виявлено, що товщина пластинчастих зерен зменшується знизу вгору в напрямі перпендикулярному поверхні зразків (перпендикулярній фронту зростання зерен). Це свідчить про конусоподібну форму кристалітів.

Встановлено, що середня довжина зерна зразка А673 (рис. 3.2 б) становить $d_l = 0,8$ мкм, що є дещо менше за середню довжину зерна для зразків А573 (рис.3.2 а) та А723 (рис.3.2 в) яка складає $d_l = 1,2$ мкм. Товщина зерен теж дещо зростає зі збільшенням температури підкладки від $d_w = 0,2$ мкм, для зразка А573 (рис.3.2 а), до $d_w = 0,5$ мкм для зразка А723 (рис. 3.2 в). Шорсткість (R_{ms}) поверхні зразків становить 0,2 мкм.

Ці результати добре корелюються з результатами досліджень кристалічної структури шарів одержаних методом СЕМ та надають додаткову інформацію про морфологію їх поверхні.

Оскільки матеріал SnS_2 має перспективу використання в якості віконного шару тонкопліткових СЕ, ми визначили вплив T_s на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y товщиною $d = 0,05$ мкм (серія В). Така товщина шару дисульфиду олова забезпечує 60–75 % пропускання сонячного випромінювання у діапазоні довжин хвиль $\lambda = 500\text{--}1100$ нм до поглинального шару приладу [не опубліковано].

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок (серії В) наведені на рис 3.3. З них видно, що шари (В523 та В548) є полікристалічними та

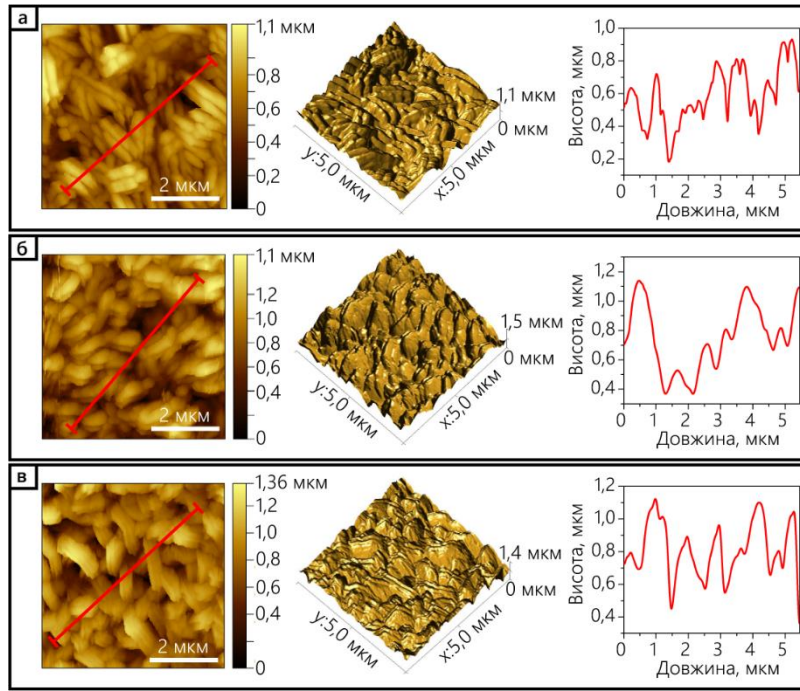


Рис.3.2. Атомно-силові знімки морфології поверхні та відповідні АСМ профілі плівок Sn_xS_y , одержаних з шихти SnS_2 за різної T_s (серія А): А573 (а), А673 (б) та А723 К (в)

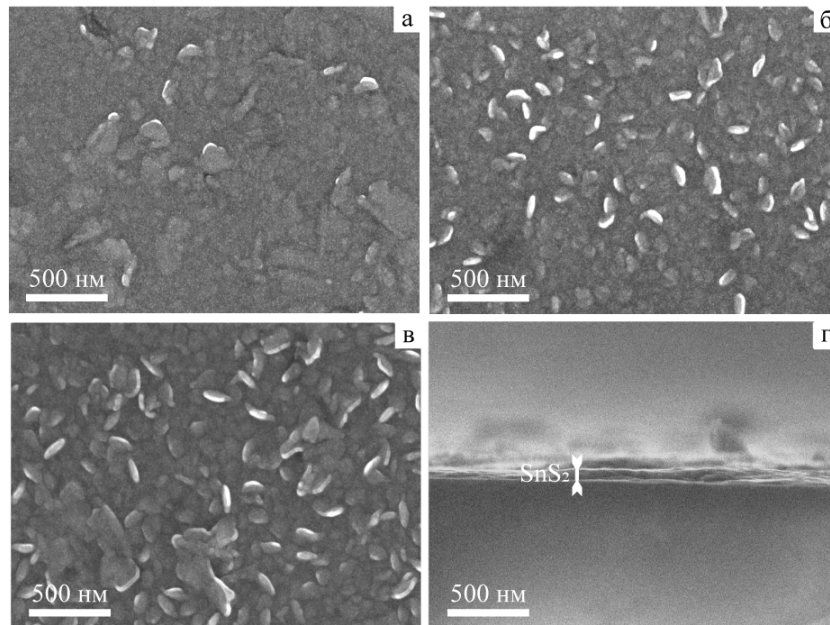


Рис. 3.3. Електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні плівок, одержаних з шихти SnS_2 за різної T_s (серія В): В448 (а), В523 (б) та В548 (в) та типова фрактограма сколу плівки (г)

складаються з пластинчастих зерен, як і у випадку більш товстих плівок Sn_xS_y (серії А) (рис 3.1).

Розмір кристалітів у таких плівках майже на порядок менший ніж у більш товстих шарах та складає в середньому $d_l = 0,1$ мкм та $d_l = 0,15$ мкм для зразків А523 та А548, відповідно. Зразок А448 можливо є квазіаморфним оскільки зерен на його поверхні не спостерігається (рис. 3.3 а). Також аналіз мікрознімків поверхні плівок Sn_xS_y свідчить про тенденцію до зростання кількості кристалітів зі збільшенням T_s .

Для зразків серії В товщина плівок була визначена фрактографічно (рис. 3.3 г) та складала в середньому $d = 50$ нм. Ці результати додатково були підтверджені методом атомно-силової мікроскопії, де товщина шару була знайдена за висотою профілю сходинки. На рис. 3.4 наведений знімок поверхні плівки зі сходинкою (рис. 3.4 а) та відповідні АСМ профілі (рис. 3.4 б) для плівки В448.

В результаті аналізу отриманих результатів було зафіксовано тенденцію до збільшення шорсткості поверхні зразків в діапазоні $R_{ms} = 0,04\text{--}0,25$ нм зі зростанням T_s . Встановлено, що середня висота зерна для плівок В523 та В548 складає $d_h = 0,2$ мкм та $d_h = 0,25$ мкм, відповідно.

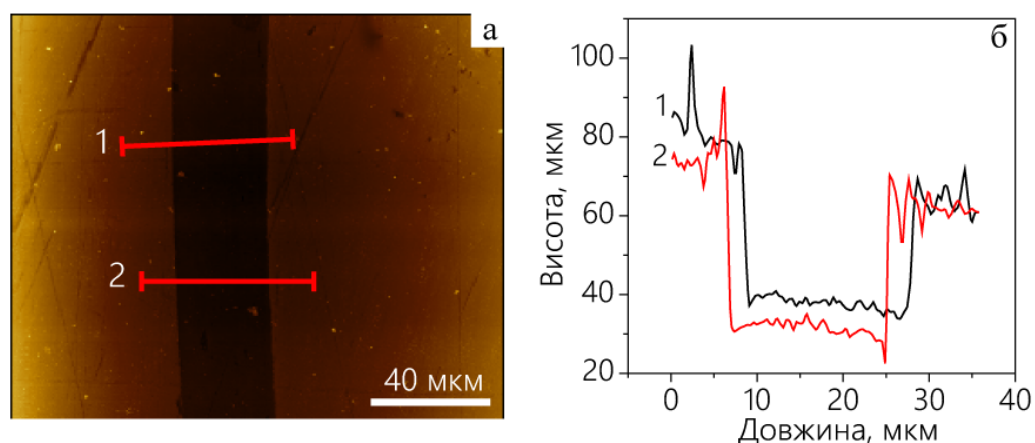


Рис. 3.4. Атомно-силовий знімок плівки зі сходинкою (а), яка використовувалась для визначення товщини шару, та відповідні АСМ профілі плівки В448 (б)

3.1.2 Плівки одержані з вихідної шихти SnS

На рис. 3.5 наведені електронно-мікроскопічні знімки плівок (серії С), які були отримані з вихідної шихти SnS за різної T_s .

Як і у випадку з плівками осадженими з вихідної шихти SnS₂ (серії А), ці зразки складаються з хаотично орієнтованих пластинчастих кристалітів розмір яких зростає з 0,13 до 0,6 мкм при збільшенні температури нанесення в інтервалі $423 < T_s < 723$ К (рис. 3.5 а–г). Слід зазначити, що високотемпературний зразок С723 (рис. 3.5 г) має покращену кристалічну структуру за рахунок збільшення розмірів та товщини пластинчастих кристалітів. Як було показано в попередній роботі для тонкоплівкових СЕ на основі SnS [2], збільшення розміру зерна поглинального шару приводить до зменшення рекомбінаційних втрат на границях зерен та збільшує загальний ККД фотоперетворювачів. Таким чином, якість кристалічної структури зразків може бути суттєво покращена шляхом збільшення T_s . Саме тому зразок С723 з найкращими структурними характеристиками у подальшому використовувався для формування гетероперехідних СЕ на основі шарів SnS.

З фрактографічних досліджень зразків було встановлено, що пластинчасті кристаліти орієнтовані перпендикулярно до підкладки. Саме така орієнтація необхідна при розробці вискоелективних тонкоплівкових СЕ, оскільки стовпчаста структура поглинаючого шару сприяє зменшенню втрат носіїв заряду внаслідок їх рекомбінації на межах зерен. Товщина плівок отриманих в інтервалі температур $423 \text{ К} < T_s < 723 \text{ К}$ в середньому складала 500 нм (рис. 3.5 г, д).

В таблиці 3.1 наведені узагальнені результати дослідження морфології поверхні та сколу зразків методами СЕМ та АСМ для серії А, В та С.

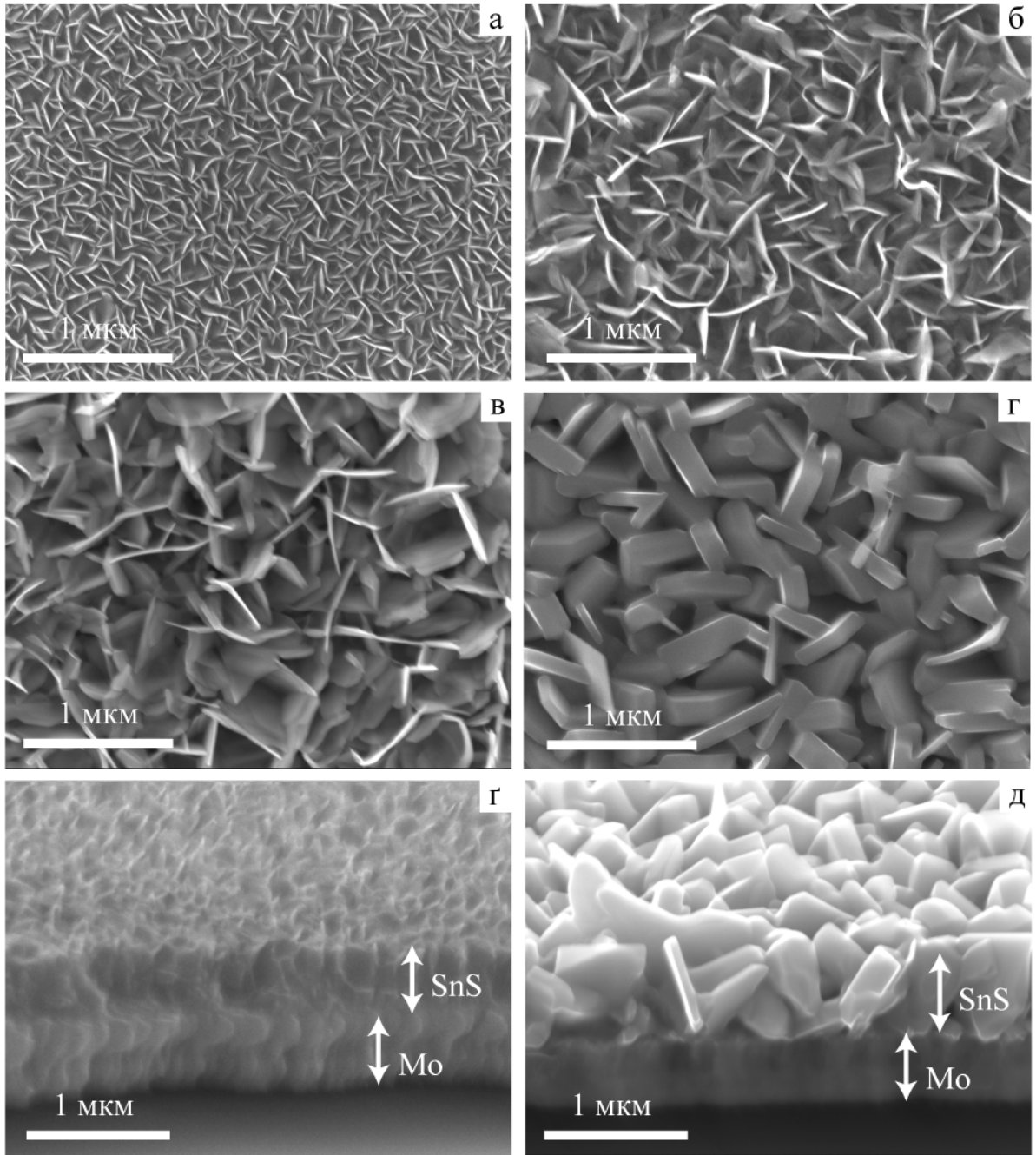


Рис. 3.5. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок Sn_xS_y , одержаних з шихти SnS за різної T_s (серія C): C423 (а), C523 (б), C623 (в), C723 (г); та фрактограма сколу плівок C523 (e) та C723 (д)

3.2 Вплив післяростової обробки на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y , отриманих у КЗО [112, 113]

3.2.1 Вплив температури (T_a) та часу відпалу (t_a) на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y

Відпалювання зразків проводилося у вакуумі за температури $T_a = 573\text{--}873$ К протягом $t_a = 30\text{--}90$ хв. Призначені зразкам назви відповідають різним режимам відпалювання, як зазначено в розділі 2.

Виявлено, що відпалювання зразків у вакуумі приводить до зміни кольору плівок. Наприклад, невідпалені шари були жовтого кольору, що є характерним для сполуки SnS_2 [8]. Зразок D673-90 (SnS_2 , відпалений за проміжної температури) мав темно-коричневий колір, а зразки D773-30, D5773-60 та D773-90 (відпалені за більш високої температури) були чорними, що характерно для сполуки SnS [8]. Подальше підвищення температури відпалювання до 873 К (зразок D873-30) призводило до випаровування плівки з підкладки навіть при мінімальному за тривалістю 30-ти хвилинному відпалюванні.

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу зразків наведені на рисунку 3.6. Невідпалена плівка (рис. 3.6 а) мала пластинчасту кристалічну структуру аналогічну до зразків серії А (розділ 3.1.1). Хоча слід зазначити, що розмір зерен в їх площині був дещо більшим та складав $d_l = 2$ мкм. Це може бути пояснено довшим часом осадження плівки $t_a = 16$ хв та, як наслідок, більшою товщиною одержаного шару $d = 4$ мкм (рис. 3.6 в).

Встановлено, що відпалювання плівок SnS_2 за температури 573 К (D573-30, D573-60 та D573-90) та 673 К (D673-30, D673-60 та D673-90) не призводить до змін морфології поверхні зразків. Подальше підвищення температури відпалювання до 773 К (D773-30, D773-60 та D773-90) приводить до утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки (рис. 3.6 б, г), однак ці процеси відбуваються без зміни форми та розміру кристалітів. Така пориста структура може бути утворена за рахунок випаровування сірки під час термічного відпалювання.

Параметри морфології поверхні (геометричні розміри зерен) та сколу (товщини плівок) зразків Sn_xS_y одержаних при різних технологічних умовах для серій А, В та С

Зразок	Параметри визначені методом							
	СЕМ, мкм		АСМ, мкм					
	d	d_l	d	d_l	d_h	d_w	R_{ms}	
Серія А (зразки отримані з шихти SnS_2 , при $t_d = 4$ хв)								
A473	1	1	–	–	–	–	~0,2	
A523			–	1,2	0,2	0,3		
A573			–	–	–	–		
A623			0,7	–	–	–		
A673			0,8	–	0,7	0,4		0,4
A723			1,2	–	1,2	0,5		0,5
Серія В (зразки отримані з шихти SnS_2 при $t_d = 0,2$ хв)								
B448	0,05	–	0,05	–	–	–	0,04	
B523		0,1		0,1	0,2	0,2	0,2	
B548		0,15		0,15	0,25		0,25	
Серія С (зразки отримані з шихти SnS при $t_d = 2$ хв)								
Зразок	Параметри визначені методом СЕМ, мкм							
	d	d_l	d_w					
C423	0,5	0,13	> 0,05					
C523		0,38						
C623		0,58						
C723		0,6						

Фрактограми невідпаленого та відпаленого (D773-90) зразків представлені на рис. 3.6 в, г. Встановлено, що товщина плівок після відпалювання залишається незмінною та становить $d = 4$ мкм.

Результати дослідження морфології поверхні методом АСМ, для невідпаленого та відпаленого (D773-90) зразків, наведені на рис. 3.7.

В результаті досліджень було встановлено, що одержані плівки складаються з пластинчастих конусоподібних зерен з середньою висотою $d_h = 0,8$ мкм. Довжина кристалітів до та після відпалювання залишається незмінною та складає $d_l = 2$ мкм, що добре узгоджується з результатами СЕМ. Також було виявлено, що термічне оброблення плівок (D773-30, D773-60, D773-90), приводить до зниження шорсткості поверхні шарів з $R_{ms} = 0,39$ мкм (для невідпаленого зразка) до $R_{ms} = 0,32$ мкм (для зразків D773-30, D773-60 та D773-90).

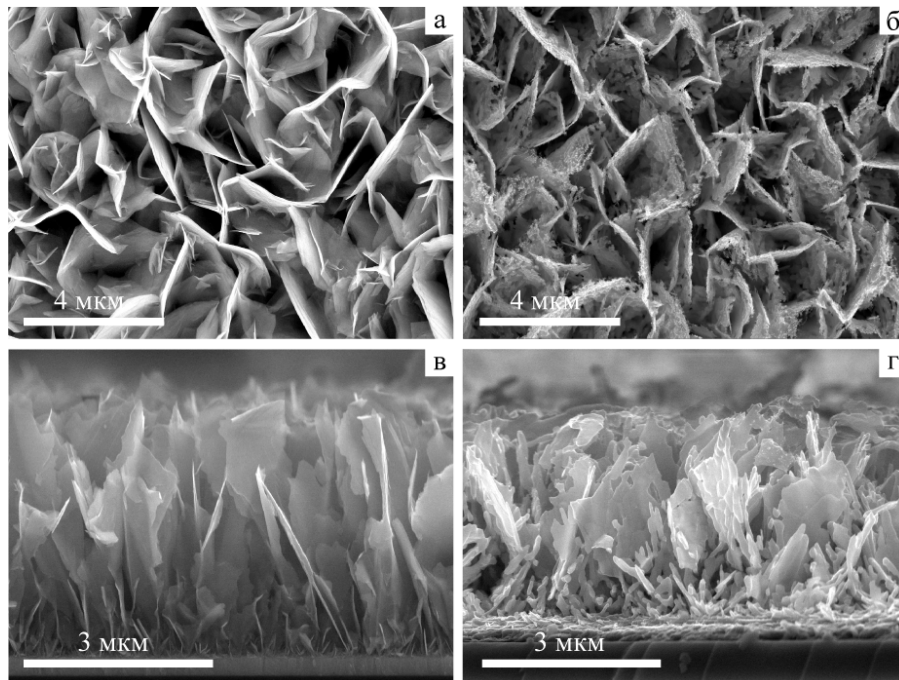


Рис. 3.6. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок Sn_xS_y серії D: невідпалений зразок – морфологія поверхні (а), мікрознімок сколу плівки (в); термічно відпалений зразок D773-90 – морфологія поверхні (б), мікрознімок сколу плівки (г)

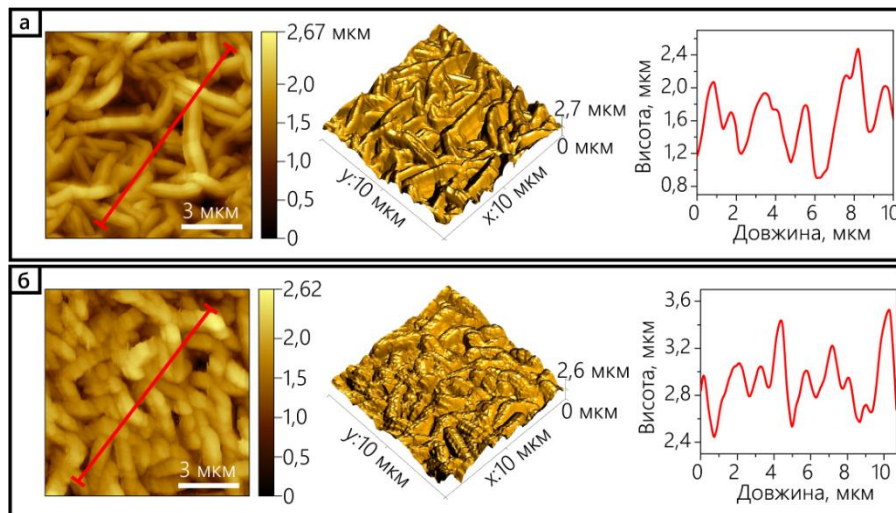


Рис. 3.7. Атомно-силові знімки морфології поверхні та відповідні АСМ профілі плівок Sn_xS_y серії D: невідпалений зразок (а); термічно відпалений зразок D773-90 (б)

3.2.2 Вплив інтенсивності лазерного випромінювання на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y

Зміна кольору зразків, одержаних з вихідної шихти SnS_2 та часу осадження $t_d = 16$ хв, після лазерного опромінення спостерігалась візуально, як і після термічного післяростового оброблення. А саме, колір поверхні плівок опромінених з інтенсивністю $I_1 = 8,5$ МВт/см², змінювався з жовтого – характерного для SnS_2 , до темно-сірого – характерного для SnS . Це свідчить про випаровування сірки та, як наслідок, фазовий перехід від сполуки SnS_2 до SnS . Колір поверхні зразка опроміненого з інтенсивністю $I_2 = 11,5$ МВт/см², як і у випадку плівок опромінених з інтенсивністю I_1 , також змінюється з жовтого на сірий, але цей колір був світлішим.

Зображення поверхні та сколу неопроміненої плівки SnS_2 наведено на рис. 3.8 а, б. Аналогічно до зразків одержаних з вихідної шихти SnS_2 за $t_d = 16$ хв, плівка складається з пластинчастих кристалів довільно орієнтованих у просторі, які мають середню довжину $d_l = 2$ мкм. Товщина неопромінених плівок складає 4,1 мкм.

Опромінення поверхні зразків з інтенсивністю I_1 , приводить до агломерації та коалесценції зерен й утворення острівців довжиною $d_l = 1$ мкм (рис. 3.8 в). Поверхня таких острівців є досить однорідною, вони не містять дефектів, таких як тріщини та порожнини. Разом з тим слід зазначити, що поверхня плівки після лазерного опромінення стала більш плоскою (рис. 3.8 г), а форма кристалітів більш округлою. Однак, товщина зразків зменшилась до 3,6 мкм через випаровування матеріалу.

Використання більш інтенсивного лазерного опромінення I_2 для відпалювання плівок, приводить до подальшого збільшення розміру острівців та відстані між ними завдяки ефекту агломерації. З рис. 3.8 г випливає, що середня довжина острівців (у цьому випадку вони мають більш округлу форму) змінюється в діапазоні $d_l = 1-5$ мкм. Мікроснімок сколу (рис. 3.8 д) показує, що опромінення плівки з інтенсивністю I_2 веде до об'єднання кристалітів, та утворення острівців з середньою висотою $d_h = 2,8$ мкм.

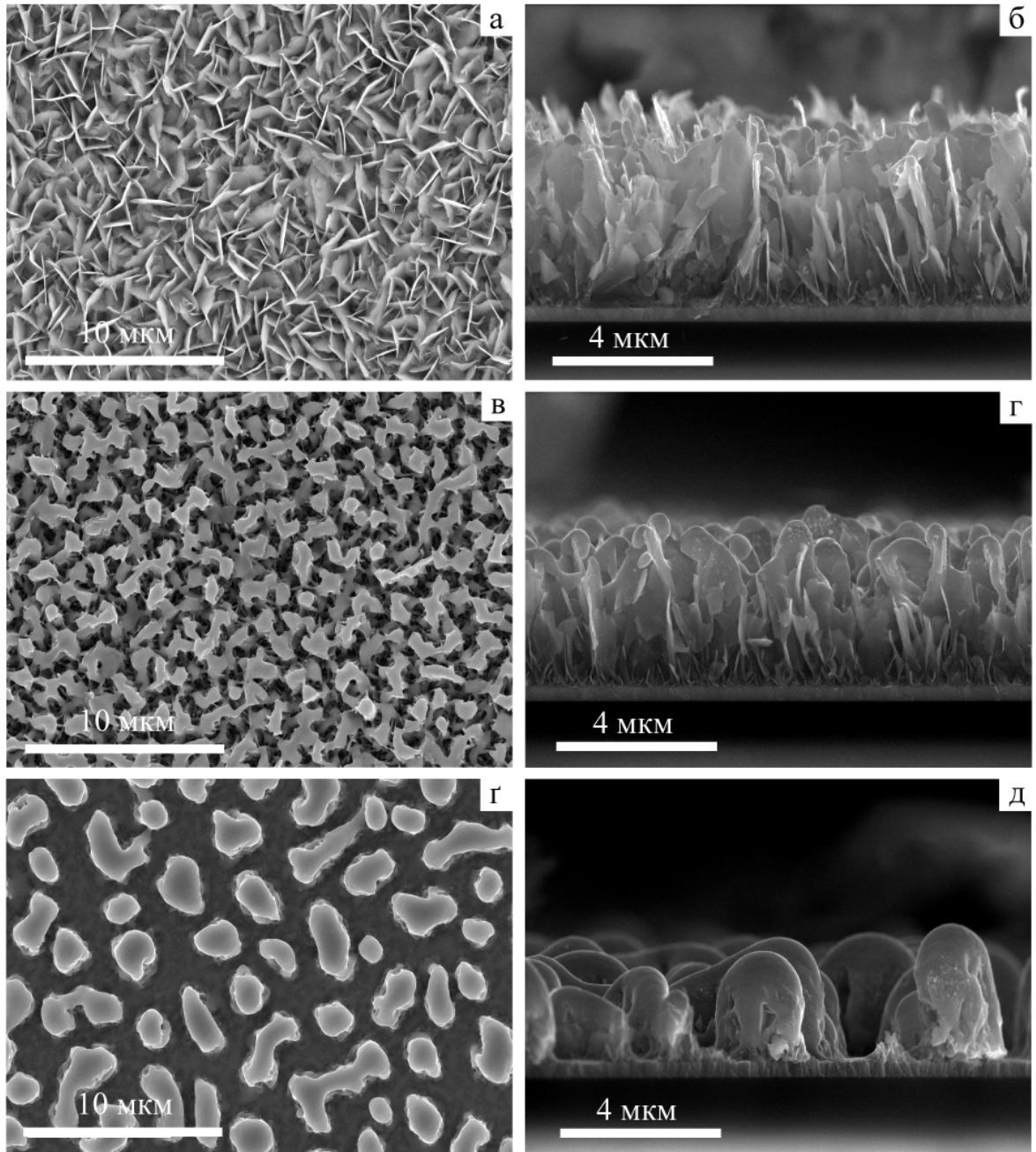


Рис. 3.8. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок Sn_xS_y одержаних з шихти SnS_2 , час осадження $t_d = 16$ хв: неопромінений зразок – морфологія поверхні (а), мікрознімок сколу плівки (б); зразок опромінений з інтенсивністю I_1 – морфологія поверхні (в), мікрознімок сколу плівки (г); зразок опромінений з інтенсивністю I_2 – морфологія поверхні (г), мікрознімок сколу плівки (д)

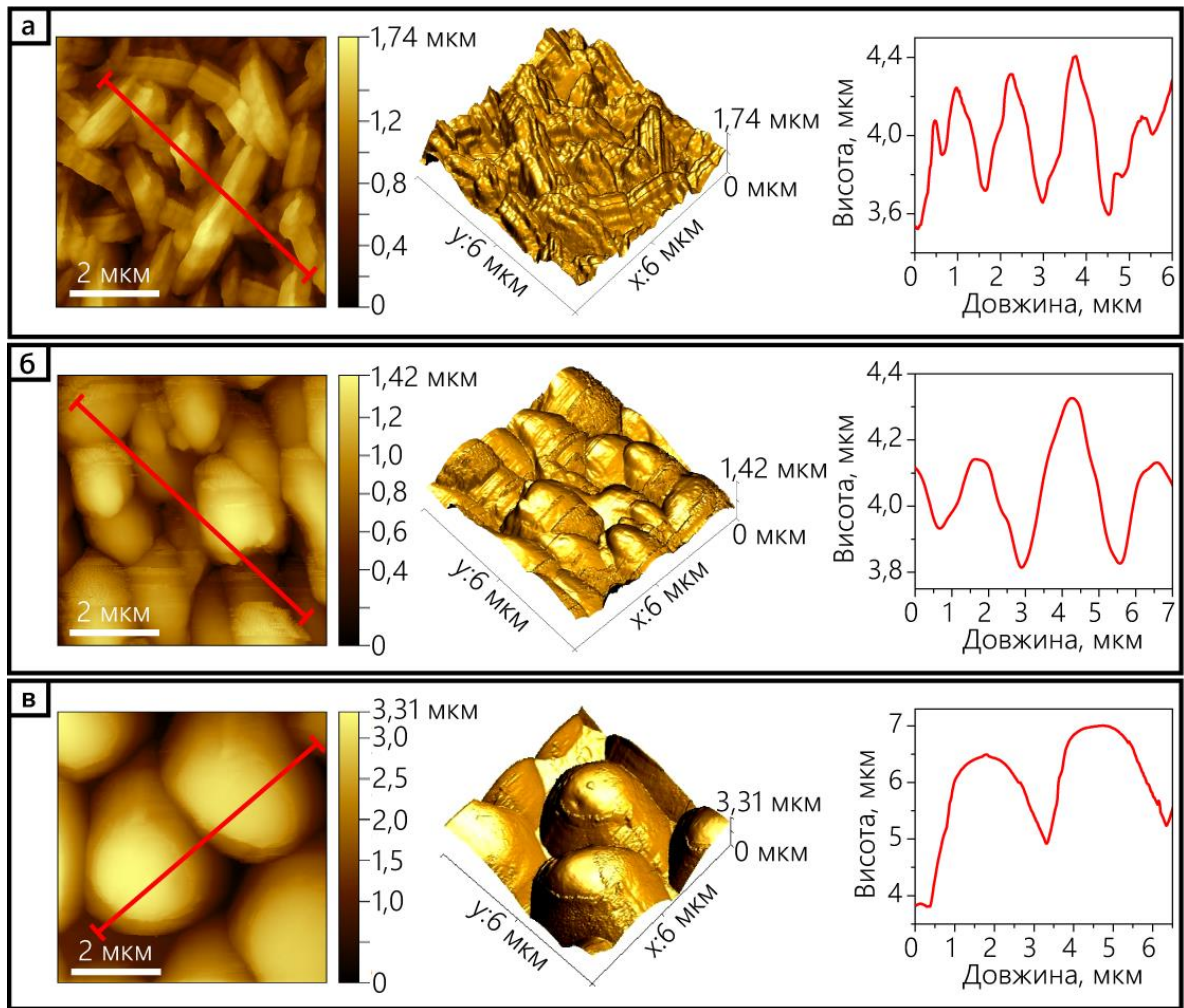


Рис. 3.9. Атомно-силові знімки морфологія поверхні та відповідні АСМ профілі плівок одержаних з шихти SnS₂, час осадження $t_d = 16$ хв: неопромінений зразок (а), зразок опромінений з інтенсивністю I_1 (б), зразок опромінений з інтенсивністю I_2 (в)

Дослідження зразків за допомогою методу АСМ дозволило більш точно визначити розмір зерен та шорсткість поверхні плівок. Морфологія поверхні та відповідні АСМ профілі наведені на рисунку 3.9. Як видно з рисунку 3.9 а, середня товщина та довжина пластинчастих кристалітів для неопроміненого зразка становлять $d_w = 1$ та $d_l = 2$ мкм, відповідно. Крім того, аналіз АСМ профілю дозволив встановити, що товщина пластинчастих кристалітів зменшується з висотою до 0,1 мкм у верхній частині кристалітів. Таким чином, можна зробити висновок, що кристаліти в таких зразках мають конусоподібну форму. Шорсткість поверхні неопроміненого зразка становить близько $R_{ms} = 0,37$ мкм.

Порівняння рис. 3.9 а та рис. 3.9 б дозволило встановити, що опромінення зразка з інтенсивністю I_1 приводить до того, що гострі кристаліти об'єднуються у більш рівні конусоподібні острівці. Середня довжина таких конусів біля основи становить $d_l > 2$ мкм, а зверху $d_l = 0,5$ мкм. Відстань між острівцями складає 2,4 мкм. Шорсткість поверхні зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 становить $R_{ms} = 0,28$ мкм (рис.3.9 б).

Після використання більш інтенсивного лазерного випромінювання з інтенсивністю I_2 , довжина острівців збільшується до $d_l = 2,5$ мкм біля основи та $d_l = 1,5$ мкм у їх верхній частині (рис. 3.9 в). Сканування поверхні зразків методом АСМ (рис. 3.9 в) підтверджує результати дослідження їх поверхні методом СЕМ (рис. 3.8 д). Так було встановлено, що відстань між острівцями збільшується до 3,5 мкм із збільшенням інтенсивності опромінення. Крім того, шорсткість поверхні зразка опроміненого з інтенсивністю I_2 складає $R_{ms} = 0,78$ мкм. Таким чином, як кінцевий результат було встановлено, що поверхня відпаленого зразка складається з довільно розташованих острівців у формі крапель, які утворюються за рахунок плавлення і агломерації вихідних кристалітів.

В таблиці 3.2 наведені узагальнені результати дослідження морфології поверхні та сколу зразків методами СЕМ та АСМ для серій А, В та С.

Параметри морфології поверхні (геометричні розміри зерен) та сколу (товщини плівок) зразків Sn_xS_y одержаних з вихідної шихти SnS_2 за часу осадження $t_d = 16$ хв: вплив термічного відпалювання та лазерного оброблення

Зразки, які були використані для термічного відпалу (серія D)						
Зразок	Параметри визначені методом					
	СЕМ, мкм		АСМ, мкм			
	d	d_l	d_l	d_h	d_w	R_{ms}
Невідпалений	4	2	2	0,8	1	0,39
D773-90						0,32
Зразки які були використані для лазерного опромінення						
Неопромінений	4,1	2	2	0,8	–	0,37
$I_a, 8,5 \text{ MB/cm}^2$	3,6	2	2	0,3	–	0,28
$I_a, 11,5 \text{ MB/cm}^2$	2,8	1-5	2,5	2,5	–	0,78

3.3. Дослідження стехіометрії та хімічного складу плівок Sn_xS_y [110-113]

3.3.1. Тонкі плівки одержані з вихідної шихти SnS_2 та SnS

ЕДРС сканування поверхні плівок Sn_xS_y серії А показало, що зразки є достатньо однорідними за хімічним складом за всією площею поверхні. Вони не містять додаткових домішок або включень. Крім цього, одержані шари мали склад достатньо близький до стехіометрії сполуки SnS_2 ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,53$), який однак дещо варіювався в діапазоні $\gamma_{\text{SnS}} = 0,48-0,58$ в залежності від ділянки поверхні на якій проводилось вимірювання (рис. 2.7 а, таблиця 2.3, розділ 2).

Сканування сколу плівок серії А дозволило виявити, що хімічний склад шарів Sn_xS_y був достатньо близький до складу поверхні плівок ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,55$) та теж відповідав фазі SnS_2 (рис. 2.7 а, таблиця 2.3, розділ 2). Однак слід відмітити, що хімічний склад матеріалу біля підкладки (рис. 2.7 б, таблиця 2.3, розділ 2) зміщується в бік сполуки Sn_2S_3 ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,74$). Ми припускаємо, що це може бути пов'язано із взаємодією пучка електронів з оловом, що міститься в струмознімальному шарі ІТО, та його дифузії у плівку Sn_xS_y . В цілому, одержані результати хімічного аналізу зразків серії В, добре корелюють з

літературними даними наведеними у роботах [52, 54, 55] для плівок SnS_2 , нанесених методом спреї-піролізу та зануренням у хімічній розчин. Однак для шарів SnS_2 , нанесених термічним вакуумним випаровуванням, авторами [11] були одержані плівки з надлишком сірки, а не олова.

У подальшому, для зручності аналізу результатів, будуть наведені усереднені значення хімічного складу поверхні зразків. Результати визначення хімічного складу поверхні зразків серії В представлені в таблиці 3.3.

Було встановлено, що зразок В548 має значення $\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$, що відповідає стехіометрії сполуки SnS_2 . Зразки В448 та В523, які були одержані за нижчих температур, мають склад більш близький до стехіометрії сполуки Sn_2S_3 , середнє значення γ для них становить $\gamma_{\text{SnS}} = 0,79$ та $\gamma_{\text{SnS}} = 0,82$, відповідно.

Зразки серії С, які одержані з вихідної шихти SnS за різної температури T_s (таблиця 3.3), демонструють хімічний склад близький до стехіометрії сполуки SnS .

Одержані значення γ лежать в діапазоні $\gamma_{\text{SnS}} = 0,93$ – $1,13$. Встановлено, що зразки С423, С523 та С723 є дещо збідненими на сірку, в той час як зразок С623 збіднений на олово.

Таблиця 3.3

Результати хімічного складу (усереднені значення) поверхні плівок Sn_xS_y , серії А, В та С

Серія А (зразки одержані з шихти SnS_2 при $t_d = 4$ хв)			
Зразок	C_S , ат. %	C_{Sn} , ат. %	$\gamma_{\text{SnS}} (C_{\text{Sn}}/ C_S)$
A473, A523, A573, A623, A673, A723	65	35	0,53
Серія В (зразки одержані з шихти SnS_2 при $t_d = 0,2$ хв)			
B448	56	44	0,79
B523	55	45	0,82
B548	63	37	0,59
Серія С (зразки одержані з шихти SnS при $t_d = 2$ хв)			
C423	48,68	51,32	1,05
C523	48,36	51,64	1,07
C623	51,67	48,33	0,93
C723	47,02	52,98	1,13
Довідникові данні для стехіометрії [25]			
Сполука			
SnS	50	50	1
Sn_2S_3	60	40	0.66
SnS_2	67	33	0.49

3.3.2. Вплив післяростової обробки на хімічний склад плівок Sn_xS_y , отриманих у КЗО

Визначення хімічного складу термічно відпалених зразків дало змогу встановити температуру (T_a) та час відпалювання (t_a) за яких відбувається термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

Встановлено, що невідпалена плівка серії D, одержана з вихідної шихти SnS_2 при $t_a = 16$ хв, має середнє значення $\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$, що добре узгоджується з еталонним стехіометричним складом сполуки SnS_2 . Термічне відпалювання плівок за температури нижче $T_a = 773$ К не приводить до зміни хімічного складу зразків, хоча колір зразків дещо змінюється. Подальше підвищення температури відпалювання значно впливає на хімічний склад плівок, а саме, зразки D773-30, D773-60 та D773-90 мають середнє значення $\gamma_{\text{SnS}} = 0,96$. Це значення є близьким до стехіометрії сполуки SnS . Таким чином можна зробити висновок, що відпалювання плівок SnS_2 за температури $T_a = 773$ К протягом $t_a = 30\text{--}90$ хв, проводить до термічно-індукованого фазового переходу $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

У випадку вихідних зразків, які використовувались для лазерного опромінення, їх хімічний склад був дещо збагаченим на олово та в середньому становив $\gamma_{\text{SnS}} = 0,58$. Ці результати є близькими до результатів визначення хімічного складу зразків серії A та відповідають стехіометрії SnS_2 .

Хімічний аналіз зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 , підтверджує наше припущення, що зміна кольору від початкового жовтого до темно-сірого пояснюється саме випаровуванням сірки з поверхні. Дійсно, хімічний склад зразка становить $\gamma_{\text{SnS}} = 0,72$. Аналіз хімічного складу сколу плівки показує, що товщина шару з цим складом $\gamma_{\text{SnS}} = 0,72$ складає близько 1 мкм. Хімічний склад прошарку, що знаходиться поруч із цим шаром, має значення $\gamma_{\text{SnS}} = 0,61$. Це свідчить про збільшену концентрацію Sn в опроміненому зразку порівнянні з неопроміненим на тій самій глибині. Хімічний склад посередині перерізу зразка та біля підкладки виявився аналогічним хімічному складу

неопроміненого зразка. Це свідчить про те, що глибина впливу лазерного опромінення з інтенсивністю I_1 становить близько 2 мкм.

Аналіз методом ЕДРС поверхні плівки, опроміненої з інтенсивністю I_2 показав, що підвищення інтенсивності лазерного випромінювання приводить до більш інтенсивного випаровування сірки. Хімічний склад поверхні такого зразка складає $\gamma_{SnS} = 0,87$. Крім того, було встановлено, що випаровування сірки відбувається за всією глибиною зразка. Зокрема, концентрація Sn монотонно зменшується зі збільшенням глибини перерізу де вивчався склад шарів з $\gamma_{SnS} = 0,87$ (на поверхні) до $\gamma_{SnS} = 0,72$ (біля підкладки). Таким чином, в результаті впливу випромінювання, утворився градієнт концентрації Sn. Це обумовлено зменшенням впливу опромінення з товщиною плівки [112].

Слід також зазначити, що точність вимірювань концентрації методом ЕДРС для шорстких поверхонь може становити ± 5 ат. % [142]. Тим не менш, одержані результати аналізу хімічного складу є досить надійними для встановлення загальної тенденції впливу лазерного та термічного оброблення на хімічний склад зразків.

Результати визначення хімічного складу поверхні зразків до та після оброблення (лазерного та термічного) узагальнені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Результати хімічного складу (усереднені значення) поверхні плівок Sn_xS_y одержані методом ЕДРС: вплив термічного відпалювання та лазерного оброблення

Зразки які були використані для термічного відпалювання (Серія D)			
Зразок	C_S , ат. %	C_{Sn} , ат. %	$\gamma_{SnS} (C_{Sn}/ C_S)$
Невідпалений	67	33	0,49
D773-90	51	49	0,96
Зразки які були використані для лазерного опромінення			
Неопромінений	63	37	0,58
$I_a, 8,5 \text{ MB/cm}^2$	58	42	0,72
$I_a, 11,5 \text{ MB/cm}^2$	53	47	0,87
Довідникові данні для стехіометрії [25]			
Сполука			
SnS	50	50	1
Sn ₂ S ₃	60	40	0,66
SnS ₂	67	33	0,49

Висновки до розділу 3

В результаті дослідження морфології поверхні та хімічного складу плівок Sn_xS_y , одержаних за різних технологічних умовах, встановлено, що:

1. Плівки серій А, В та С є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин. Геометричні розміри таких пластинчастих кристалітів та шорсткість поверхні плівок залежить від T_s та товщини шару.

2. Відпалювання зразків у вакуумі (серія D) за температур вище 723 К приводить до утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки, однак це відбувається без зміни форми та розміру кристалітів.

3. Лазерне опромінення поверхні зразків з інтенсивністю I_1 , приводить до агломерації і коалесценції зерен та утворення острівців довжиною $d_l = 1$ мкм, в той час як використання більш інтенсивного лазерного випромінювання з I_2 приводить до подальшого збільшення розміру острівців ($d_l = 1-5$ мкм) та відстані між ними завдяки ефекту агломерації.

4. Зразки серії А, які були отримані з вихідної шихти SnS_2 , мають склад достатньо близький до стехіометрії сполуки SnS_2 ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$), тоді як більш тонкі шари сполуки Sn_xS_y серії В, одержані за температур нижче $T_s = 523$ К, демонструють склад більш близький до стехіометрії Sn_2S_3 , де $\gamma_{\text{SnS}} = 0,79-0,82$. Зразки серії С (одержані з вихідної шихти SnS), мають хімічний склад $\gamma_{\text{SnS}} = 0,93-1,13$, який відповідає складу сполуки SnS .

5. Термічне відпалювання зразків за температури $T_a = 773$ К приводить до значних змін їх хімічного складу від $\gamma_{\text{SnS}} = 0,49$ (для плівок одержаних з вихідної шихти SnS_2) до $\gamma_{\text{SnS}} = 0,96$ (після відпалювання, для зразків D773-30, D773-60 та D773-90), що свідчить про термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

6. Концентрація олова у плівках одержаних з вихідної шихти SnS_2 , збільшується з $C_{\text{Sn}} = 37$ до $C_{\text{Sn}} = 53$ ат. %, зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пов'язано з випаровуванням сірки з поверхні шару Sn_xS_y та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПЛІВОК Sn_xS_y

Для практичного використання плівок Sn_xS_y в оптоелектроніці та геліоенергетиці потрібно одержати шари з контрольованими і заданими наперед структурними властивостями та фазовим складом, які в свою чергу впливають на оптичні та електрофізичні характеристики матеріалу. Тому в даному розділі було вивчено вплив температури одержання (T_s) та післяростового оброблення плівок Sn_xS_y на їх структурно-фазовий склад.

4.1 Вплив температури підкладки на структурні властивості та фазовий склад плівок Sn_xS_y [108, 110, 111]

4.1.1. Плівки одержані з вихідної шихти SnS_2

Дифрактограми від шихти та плівок SnS_2 серії А (плівки одержані з вихідної шихти SnS_2 , товщиною $d \sim 1$ мкм), нанесених за різних температур підкладки, наведені на рис. 4.1.

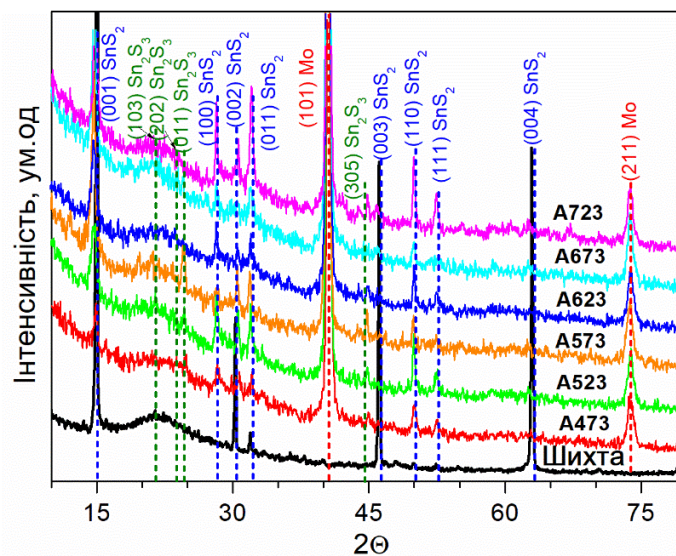


Рис. 4.1. Дифрактограми від шихти та плівок SnS_2 , одержаних за різної температури підкладки (серія А)

Їх аналіз показав, що на рентгенограмах фіксуються відбиття від кристалографічних площин (001), (100), (002), (011), (003), (110), (111), (004) – гексагональної фази сполуки SnS_2 , (103), (202), (011), (305) – орторомбичної фази сполуки Sn_2S_3 та (101), (211) – кубічної фази молібдену. Положення цих піків добре узгоджується з даними COD для SnS_2 , Sn_2S_3 та Mo (картки № 96–900–0614, 96–901–1237, 96–900–8544), відповідно. Домінуючими за інтенсивністю були відбиття від кристалографічних площин (001), (100) та (002) гексагональної фази дисульфиду олова. Інтенсивність піків, що відповідають сполуці Sn_2S_3 була дуже слабкою. Таким чином, плівки одержані в інтервалі температур $473 < T_s < 723$ К в основному містять гексагональну фазу SnS_2 . Одночасно в плівках були присутні включення сполуки Sn_2S_3 в малій кількості, яка має орторомбичну структуру. Відбиття від молібдену, які фіксуються на дифрактограмах, належать струмопровідному підшару, який був нанесений на скляні підкладки для подальшого вивчення електрофізичних властивостей зразків.

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур (рис. 4.2 а) для плівок SnS_2 серії А, дозволили виявити аксіальну текстуру росту [002], досконалість

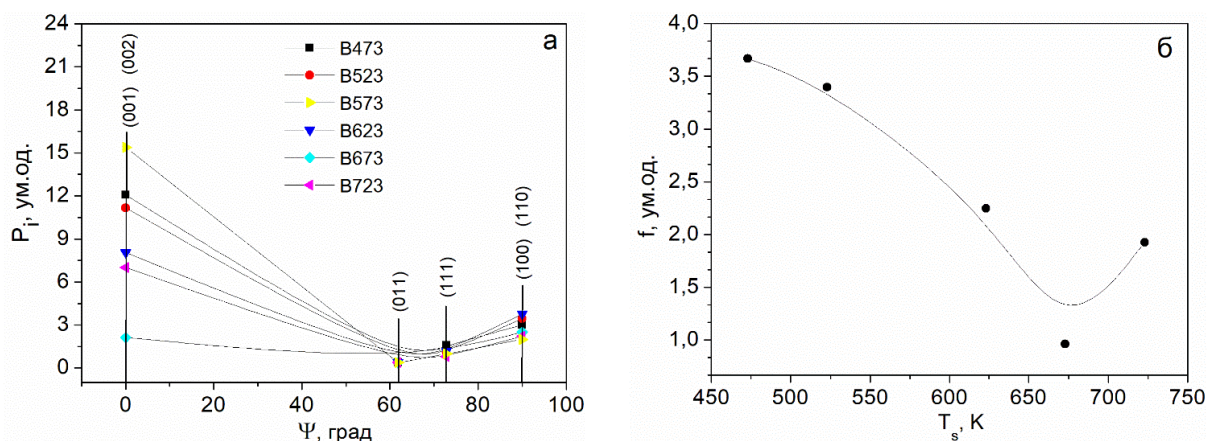


Рис. 4.2. Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбивальної площини (а) для плівок SnS_2 серії А: А473 (■), А523 (●), А573 (▲), А623 (▼), А673 (◆), А723 (◄); та залежність орієнтаційного фактору від температури осадження зразків (б)

якої залежала від T_s . Цей напрям співпадає з напрямом найбільш швидкого росту кристалітів. Аналогічна текстура росту також спостерігалася дослідниками у роботах [54, 60] для шарів SnS_2 . Залежність орієнтаційного фактору від температури підкладки для шарів з гексагональною структурою наведена на рис. 4.2 б. Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є дуже високою (для зразка А473 орієнтаційний фактор складає $f = 3,66$). З підвищенням температури підкладки орієнтаційний фактор монотонно зменшує своє значення до $f = 1$ (для зразка А675), а потім досконалість текстури покращується зі збільшенням T_s (таблиця 4.1). Схожий характер залежності також спостерігався авторами [12] при дослідженні халькогенідів сполук групи A_2B_6 .

Залежність значень сталої ґратки від температури підкладки, для плівок серії А, представлена на рис. 4.3 та таблиці 4.1. Було встановлено, що параметри елементарної комірки для шарів SnS_2 монотонно збільшують своє значення в діапазоні $a = 0,3637\text{--}0,3647$ нм; $c = 0,5703\text{--}0,5743$ нм зі збільшенням температури підкладки від $T_s = 473$ К до $T_s = 723$ К. Експериментально розраховані значення a , c , для плівок дисульфиду олова, досить добре корелюють зі значеннями представленими у базі даних (COD) для монокристалу SnS_2 ($a = 0,36380$ 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 макронапруження, які виникають в наслідок різниці коефіцієнтів теплового лінійного розширення плівки та підкладки.

Близькі значення сталих ґратки були одержані авторами [85] для плівок SnS_2 нанесених за $T_s = 548$ 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). Використовуючи значення параметрів елементарної комірки a та c , розраховано об'єм гексагональної ґратки дисульфиду олова (таблиця 4.1).

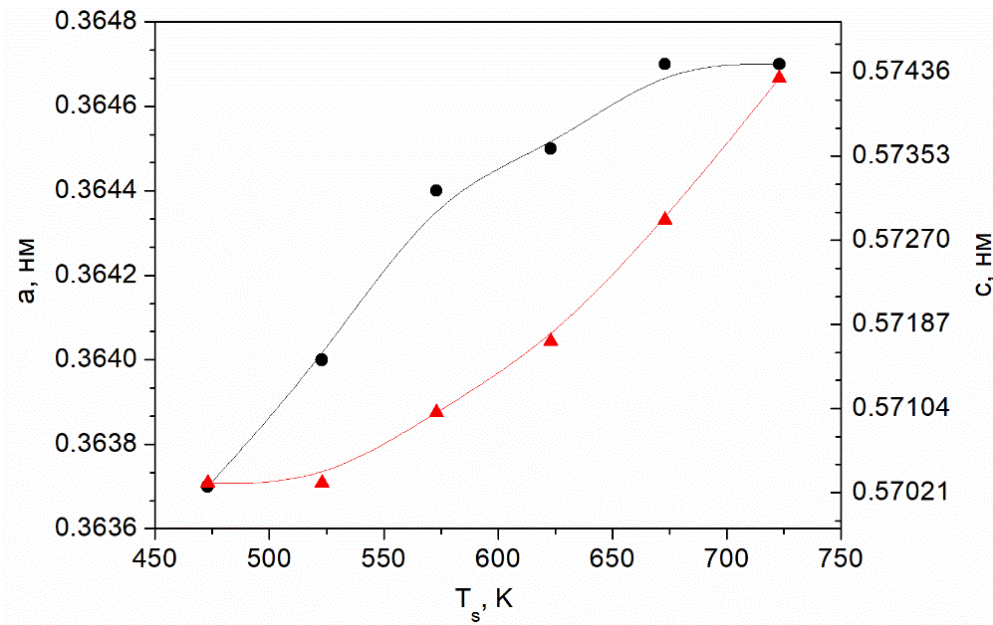


Рис. 4.3. Залежність сталої ґратки a (●), c (▲) від температури підкладки (T_s) для шарів SnS_2 (серія А). Розрахунок параметрів a та c був проведений методом Нельсона – Рілі

Таблиця 4.1

Результати розрахунку параметрів ґратки (a , c), розмірів ОКР (L), орієнтаційного фактору (f) та об'єму елементарної комірки (V) для плівок SnS_2 серії А

Зразок	Параметри ґратки, нм		$V \cdot 10^{-29}$, м^3	Розмір ОКР (L), нм				f , ум.од
	a	c		hkl				
				(001)	(111)	(100)	(002)	
A473	0,3637	0,5703	0,195	21	25	32	32	3,66
A523	0,364	0,5703	0,196	13	28	28	37	3,39
A623	0,3645	0,5717	0,197	16	24	33	31	2,24
A673	0,3647	0,5729	0,197	20	–	39	–	0,96
A723	0,3647	0,5743	0,198	26	25	33	47	1,92

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.

Залежність розміру областей когерентного розсіювання від T_s для плівок серії А наведена на рис. 4.4. Розрахунки проводились у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (001), (100), (002), (100). Аналіз одержаних 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 структури зразків (таблиця 4.1).

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 одержані у роботі [85] для конденсатів нанесених плазмово-хімічним вакуумним осадженням за температури 523 К.

Одним з найбільш ефективних методів фазового аналізу сполук Sn_xS_y є раманівська спектроскопія [89, 90]. Даний метод здебільшого

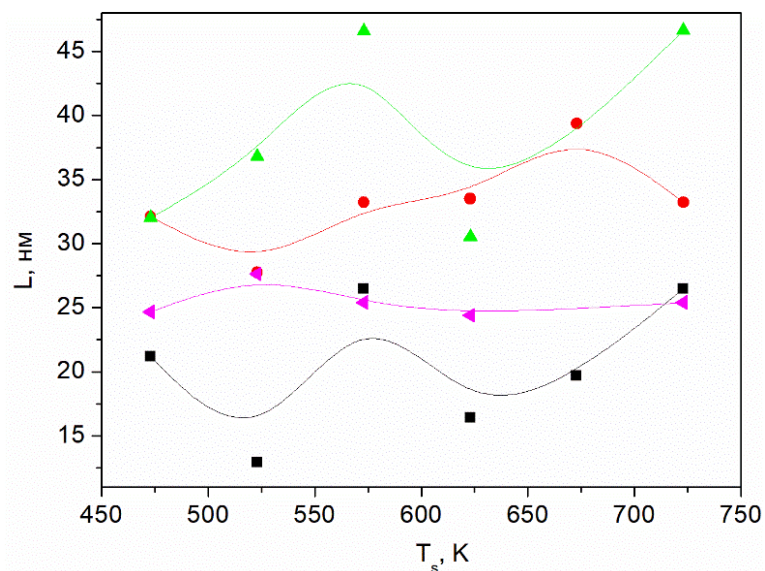


Рис. 4.4. Вплив температури підкладки (T_s) на розмір ОКР (L) шарів SnS_2 серії А. Представлені значення одержані для кристалографічних площин: ■ – (001), ◀ - (111), ● – (100), ▲ – (002).

використовується спільно з XRD та дозволяє однозначно ідентифікувати як фазовий склад зразків так і присутність в них політипів [82, 91].

Таким чином, нами було досліджено раманівські спектри від плівок серії А, які наведені на рис. 4.5.

Як видно з рис. 4.5, спектри від плівок одержаних за різних температур підкладки майже не відрізняються один від одного. На всіх спектрах фіксується інтенсивний пік на частотах 314,4–314,8 cm^{-1} , а також слабкий пік на частоті 205,6 cm^{-1} . Згідно теоретичних [89] та експериментальних [89, 90, 143] робіт, з дослідження раманівських спектрів сполуки Sn_xS_y , ці піки відповідають A_{1g} та E_g модам фононних коливань сполуки SnS_2 . При цьому напівширина піку домінуючої A_{1g} моди складала 10,8–12,3 cm^{-1} , що свідчить про високу структурну якість плівок. Також необхідно відзначити, що піки від мод сполук SnS та Sn_2S_3 , які, як правило, проявляються на раманівських спектрах від плівок SnS_2 [91], не були виявлені.

Оскільки на спектрах спостерігаються тільки A_{1g} та E_g моди фононних коливань, то можна констатувати, що одержані плівки мають структуру 2Н сполуки SnS_2 [123, 143]. Таким чином, одержані результати підтверджують данні дифрактометричних досліджень про те, що плівки мають практично однофазну гексагональну структуру 2Н політипу. Те, що раманівським методом у плівках не виявляються сліди сполуки Sn_2S_3 свідчить про її присутність у перехідному шарі поблизу підкладки, оскільки поглинання випромінювання, що належить зеленій ділянці спектру ($\lambda = 514 \text{ nm}$) у випадку SnS_2 відбувається в основному у приповерхневому шарі.

На рис. 4.6 представлені дифрактограми від плівок Sn_xS_y серії В (плівки одержані з вихідної шихти SnS_2 , товщиною $d \sim 0,05 \text{ мкм}$) нанесених за різної температури підкладки. Було встановлено, що на відміну від більш товстих плівок серії А, для таких шарів (В448, В523 та В548) спостерігається лише один інтенсивний пік (002), який відповідає гексагональній фазі сполуки SnS_2 . Зразок В548 має найменше значення напівширини цього піку, а його відносна інтенсивність є значно більшою за інші зразки, які одержані за нижчих температур підкладки.

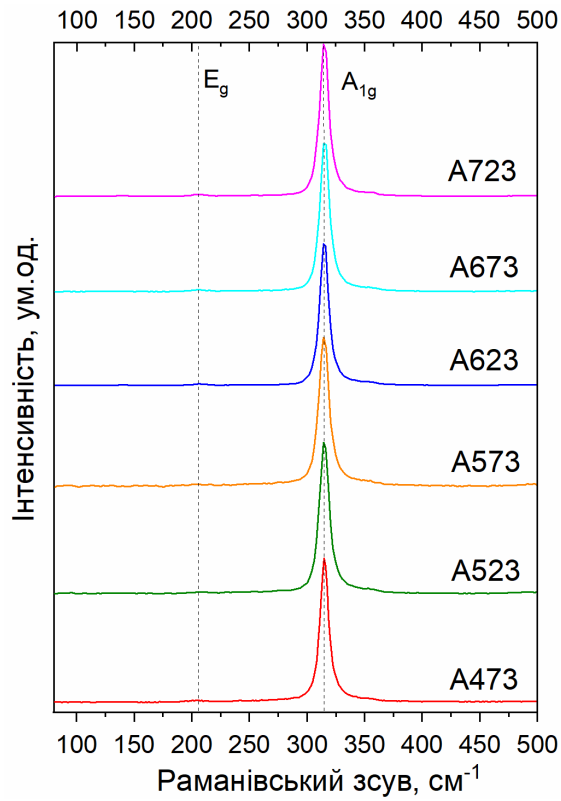


Рис.4.5. Раманівські спектри від плівок SnS₂ серії А, одержаних при різних T_s

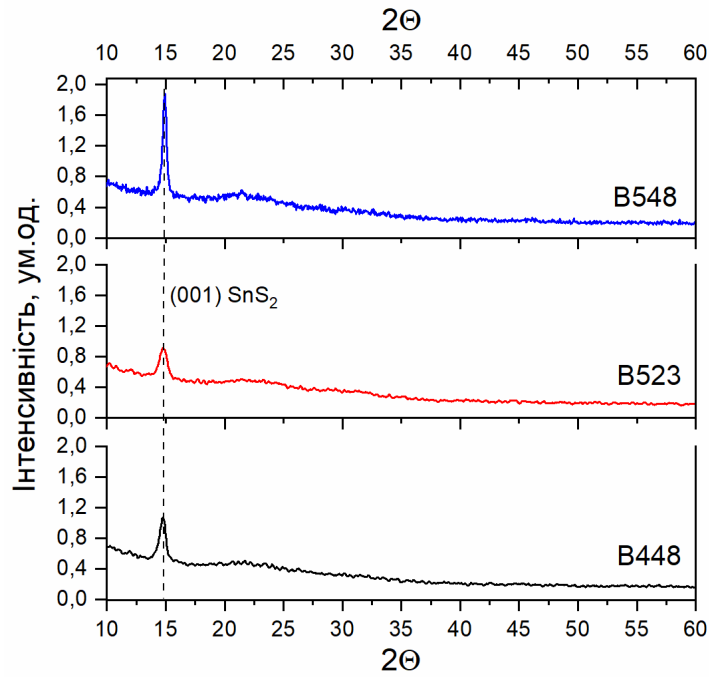


Рис. 4.6. Дифрактограми від плівок Sn_xS_y нанесених за різної температури підкладки (серія В)

Для зразків В448 та В523 пік (001) був зафіксований на кутах $2\theta = 14,8^\circ$ та $2\theta = 14,76^\circ$, відповідно. Положення цих піків дещо відрізняються від еталонного, які представлені у базі даних (COD 96–900–0614) для монокристалів сполуки SnS_2 ($15,067^\circ$). Згідно результатів хімічного аналізу цих плівок (розділ 3, таблиця 3.3), таке зміщення положення піків може бути пов'язано з відхиленням стехіометрії матеріалу від SnS_2 до сполуки Sn_2S_3 ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,79$ – для В448; та $\gamma_{\text{SnS}} = 0,82$ – для В523). Збільшення температури підкладки до 548 К (зразок В548) приводить до зміщення положення піку (001), яке ближче до еталонного – фази SnS_2 ($2\theta = 14,92^\circ$). Така поведінка також добре узгоджується із результатами хімічного аналізу, де значення γ для зразка В548 є близьким до стехіометрії сполуки SnS_2 ($\gamma_{\text{SnS}} = 0,59$).

Найбільший розмір ОКР демонструє зразок В548 ($L = 16$ нм). Зразки осаджені за нижчих температур (В448 та В523), мають дещо менші значення L , які складають $L = 15$ нм та $L = 11$ нм, відповідно. У порівнянні з більш товстими (1 мкм) зразками серії А (таблиця 4.1), розмір ОКР для зразків серії В, у напрямі перпендикулярному площині (001), майже у 2 рази менший. Це може бути пов'язано з наявністю різних типів дефектів (субзерена, дислокації та дефекти упаковки) в кристалічній структурі плівок на початкових стадіях росту та фазовими особливостями одержаних шарів.

В таблиці 4.2 наведені результати рентгеноструктурного аналізу для плівок Sn_xS_y серії В, нанесених за різної T_s .

Раманівські спектри від плівок Sn_xS_y (серія В), нанесених за різної T_s , наведені на рис. 4.7. Домінуючий пік, який фіксується на всіх спектрах $312,8\text{--}314,1\text{ см}^{-1}$, відповідає моді фононних коливань A_{1g} – сполуки SnS_2 [123].

Для зразків В448 та В548, спостерігаються піки слабкої інтенсивності біля частоти $225, 183$ і 93 см^{-1} , а також пік на частоті 154 см^{-1} , які можна віднести до мод A_{1g} і B_{2g} – фази SnS , відповідно [90]. Також для зразка В548, фіксується пік на $233,5\text{ см}^{-1}$, що відповідає моді фононних коливань A_{1g} – фази Sn_2S_3 [124].

Рентгеноструктурний аналіз плівок Sn_xS_y серії В

Зразок	hkl	Положення піку (001), °	Напівширина піку (001), °	Інтенсивність піку (001), ум. од.	L , нм
B448	(001)	14,8	0,557	552	15
B523		14,76	0,73	363	11
B548		14,92	0,381	1318	16

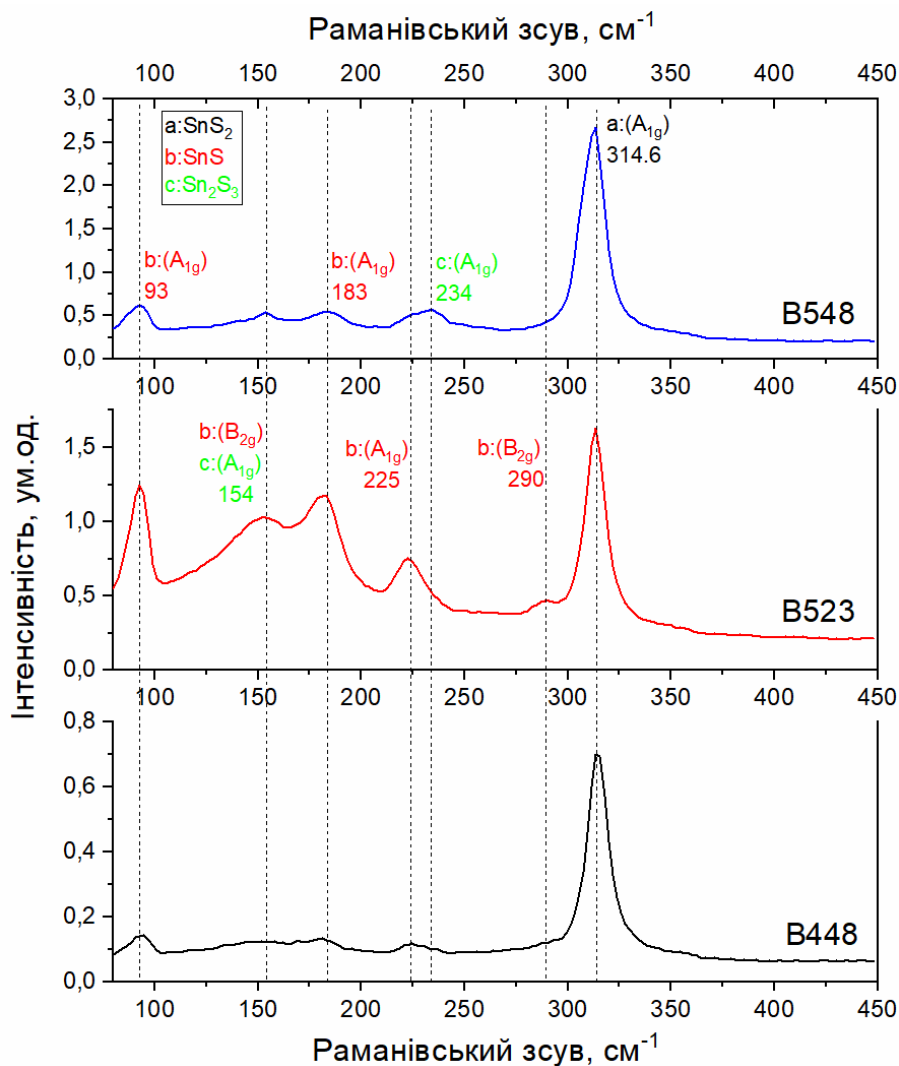


Рис.4.7. Раманівські спектри від плівок Sn_xS_y серії В, одержаних за різної T_s .

З рис. 4.7 (зразок B523) видно, що відносна інтенсивність піків, які відповідають фазам SnS та Sn₂S₃ у порівнянні із зразками B448 та B548, є найбільшою. А саме, були зафіксовані інтенсивні моди A_{1g} на частоті 93 і 183 см⁻¹, та B_{2g} на 233,5 см⁻¹. Це свідчить про найбільшу концентрацію вторинних фаз SnS та Sn₂S₃ у зразку B523.

Слід зазначити, що результати фазового складу зразків серії В, які одержані методом раманівської спектроскопії, добре узгоджується з даними хімічного (таблиця 3.3, розділ 3) і рентгеноструктурного аналізів, та дозволяють однозначно ідентифікувати присутність вторинних фаз у плівках Sn_xS_y. Більш того, одержані результати хімічного та фазового складу для зразків серії В, підтверджують наше наведене вище припущення для більш товстих шарів SnS₂ серії А, що вторинні фази (SnS та Sn₂S₃) у плівках знаходяться саме у тонкому перехідному шарі біля підкладки. Таким чином, можна стверджувати, що, після певної товщини (> 50 нм), ріст плівок відбувається в однофазній гексагональній структурі SnS₂.

Результати аналізу раманівських спектрів для зразків серії А та В узагальнені у таблиці 4.3.

4.1.2 Плівки одержані з вихідної шихти SnS

На рис. 4.8 наведені раманівські спектри від плівок SnS серії С (плівки одержані з вихідної шихти SnS, їх товщина $d = 0,5$ мкм), одержаних за різної температури підкладки.

Встановлено, що для всіх зразків спостерігаються піки біля частот 95, 191 і 219 см⁻¹ які відповідають моді A_g – сполуки SnS. Наряду з цим, на спектрах фіксуються моди B_{3g} і B_{2g} – сполуки SnS, які розміщені біля 161 і 286 см⁻¹, відповідно. Для зразків C423, C523 та C623 був також виявлений пік слабкої інтенсивності на частоті 308 см⁻¹, положення якого відповідає матеріалу Sn₂S₃.

Слід зазначити, що на спектрах (рис. 4.8 а) спостерігається уширення та зміщення положення піків, які розташовані біля 95, 161 та 219 см⁻¹.

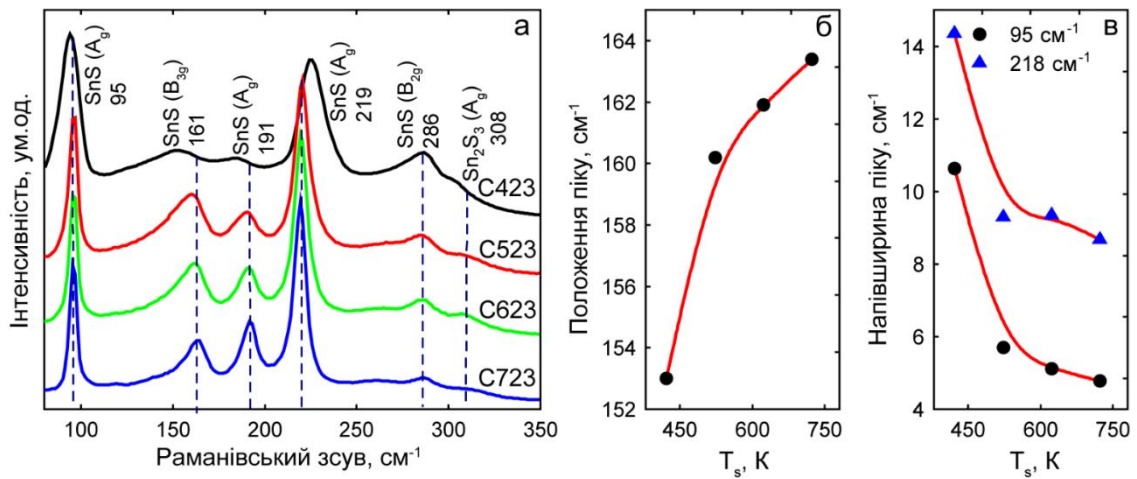


Рис. 4.8. Раманівські спектри від плівок SnS серії C, одержаних за різної температури підкладки (а); залежність положення піку розташованого біля 161 cm^{-1} (б) та напівширини піків 95 і 218 cm^{-1} (в) від температури підкладки

Зокрема, збільшення температури підкладки від $T_s = 423 \text{ K}$ до $T_s = 723 \text{ K}$ приводить до значного зменшення напівширини піків (рис.3 б, таблиця 4,3) від $10,6$ до $4,8 \text{ cm}^{-1}$ (для піку 95 cm^{-1}) і від $14,3$ до $8,7 \text{ cm}^{-1}$ (для піку 218 cm^{-1}). Крім того, був виявлений зсув піку від частоти 153 до 163 cm^{-1} (рис. 3 в, таблиця 4.3) при збільшенні температури підкладки. Цей пік відповідає моді B_{3g} сполуки SnS (положення піку для монокристалу SnS складає $164 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$).

Зазначені вище ефекти можуть бути пов'язані зі збільшеною кількістю границь зерен, дефектів та рівня мікронапружень [125-127] у плівках нанесених за низької температури підкладки.

Таблиця 4.3

Положення раманівських піків та їх відповідність до довідникових значень для зразків Sn_xS_y одержаних при різних T_s (серія А, В та С) та зразків після термічного (серія D) та лазерного оброблення

Зразок	Довідникові дані [90, 123, 124]												
	Сполука												
	SnS ₂		Sn ₂ S ₃				SnS						
	A _{1g}	E _g	A _g				A _g			B _{3g}	B _{2g}		
315	205	308±2	236±2	154±2	~90	218±2	192±2	95±2	164±2	290±4	160	85±2	
Серія А (зразки одержані з шихти SnS ₂ , товщиною $d = 1$ мкм); довжина хвилі збудження $\lambda = 514$ нм													
A473, A523, A573, A623, A673, A723	314,4- 314,8	~205	-				-						
Серія В (зразки одержані з шихти SnS ₂ , товщиною $d = 0,05$ мкм); довжина хвилі збудження $\lambda = 514$ нм													
B448	314,1	-	-	-	-	-	224,5	180	92,9	-	-	-	-
B523	313,5	-	-	-	153	-	222,4	181,7		-	289	-	-
B548	312,8	-	-	233,5	153,7	-	224	183,5		-	-	-	-
Серія С (зразки одержані з шихти SnS, товщиною $d = 0,5$ мкм); довжина хвилі збудження $\lambda = 514$ нм													
C423	-	-	304,5	-	-	-	225	184	94,1	153	286	-	-
C523			309,5	-	-	-	220	190	95,8	160		-	-
C623			308	-	-	-	219	191	95,7	162		-	-
C723			-	-	-	-		192	95,5	163		-	-
Серія D (Термічне відпалювання плівок SnS ₂); довжина хвилі збудження $\lambda = 785$ нм													
Невідпалений	314,5	~205	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D573-90	314,1	-	-	-	-	-	228,6	200	-	-	290	-	-
D673-90	313,5	-	-	-	154	-	224,5	193,6	-	-	285	-	-
D773-90	-	-	-	-	-	-	220	193	-	164,5	285,5	-	-
Лазерне опромінення плівок SnS ₂ ; довжина хвилі збудження $\lambda = 785$ нм													
Неопромінений	314,5	~205	-				-						
I ₁	314,5	-	309	-	154	88	222	184	95	-	288	-	-
I ₂	314,5	-		-			-			221		-	-
Лазерне опромінення плівок SnS ₂ ; довжина хвилі збудження $\lambda = 514$ нм													
Неопромінений	314,7	204	-				-						
I ₁	314,7	-	-	236	-	88	220	189	95	-	-	-	-
I ₂	314,7	-	-		-					-	-	-	

4.2 Вплив післяростової обробки плівок SnS_2 на структурні особливості та фазовий склад шарів [112, 113]

4.2.1 Термічно-індукований фазовий перехід у плівках Sn_xS_y

Для того щоб уникнути невірної інтерпретації піків від сполуки Sn_xS_y , на дифрактограмах нами були виміряні спектри від скляної підкладки зі струмопровідним шаром ІТО. Такі підкладки були використані для осадження плівок SnS_2 (плівки одержані з вихідної шихти SnS_2 , товщина $d \sim 4$ мкм) та їх подальшим термічним відпалюванням. Як видно з рис. 4.9 а, на рентгенограмі фіксуються дифракційні лінії, які характерні для сполуки ІТО [144, 145]. У подальшому, ці результати були враховані для аналізу фазового складу плівок Sn_xS_y .

Дифрактограми від невідпалених (SnS_2) та відпалених плівок Sn_xS_y представлені на рис. 4.9 б–д. Невідпалений зразок (рис. 4.9 б) демонструє відбиття від кристалографічних площин (001), (100), (101), (110) та (111) гексагональної фази SnS_2 [146]. Наявність вторинних фаз (SnS або Sn_2S_3) у плівці не виявлено.

Відпалювання зразків SnS_2 за температури та часі нижчих 673 К та 90 хв, відповідно, не приводить до будь-яких змін фазового складу у порівнянні з невідпаленими плівками дисульфиду олова. В той же час, аналіз дифрактограми від зразка D673–90 (рис. 4.9 в) дозволив виявити інтенсивні відбиття від площин (220), (111), (121), і (221) орторомбічної фази Sn_2S_3 [147] та відбиття від площин (211) і (160) орторомбічної фази SnS [148].

Рентгеноструктурні дослідження зразка D773-30 (рис. 4.9 г) демонструють значну зміну фазового складу плівок Sn_xS_y після відпалювання. А саме, на дифрактограмі спостерігаються лінії від площин (110), (120), (021), (131), (210), (211), (122), (042), (251) орторомбічної фази SnS . Від гексагональної фази SnS_2 , залишилось лише одне слабе відбиття, яке відповідає площині (001).

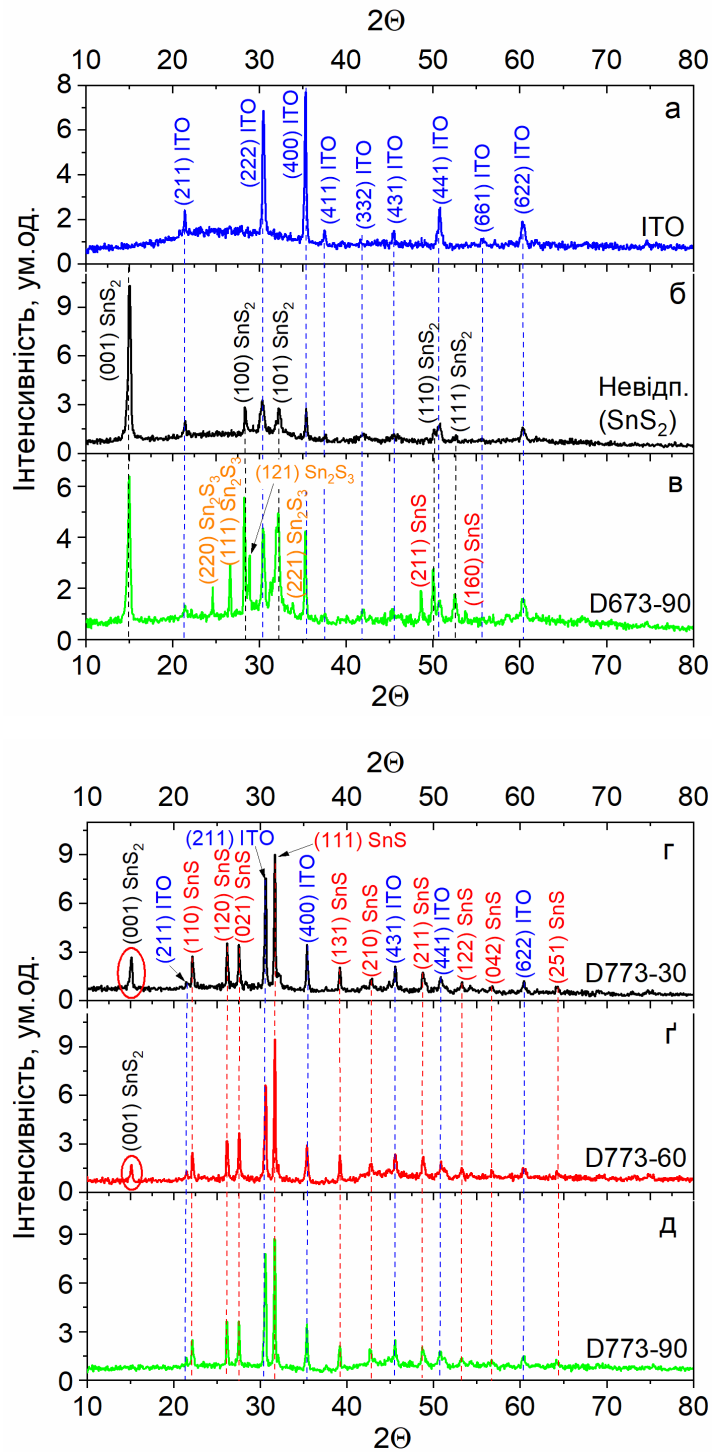


Рис. 4.9. Дифрактограми від зразків Sn_xS_y серії D: підкладка зі струмопровідним шаром ITO (а), невідпалений зразок – SnS_2 (б) та термічно відпалені зразки – D673-90 (в), D773-30 (г), D773-60 (г), D773-90 (д)

Таким чином, можна стверджувати, що відбувається термічно-індукований фазовий перехід від гексагональної структури SnS_2 до орторомбічної SnS . Подальше збільшення часу відпалювання до 60 хв за температури 773 К (D773-60), сприяє зменшенню інтенсивності лінії (001) – фази SnS_2 (рис. 4.9 г).

На закінчення, зразок D773-90 демонструє чисту фазу SnS без додаткових піків, які відповідають фазам SnS_2 або Sn_2S_3 (рис. 4.9 д). Варто також відзначити, що висока інтенсивність ліній SnS з низьким рівнем шуму, свідчить про високу якість кристалічної структури трансформованих плівок сульфїду олова.

Для невідпаленої плівки (SnS_2) та зразка D773-90, були розраховані параметри кристалічної ґратки. Сталі ґратки невідпаленого зразка складають $a = 0,365$ нм і $c = 0,586$ нм їх значення добре узгоджуються з еталонними даними для монокристалу SnS_2 [146]. Розраховані параметри ґратки зразка D773-90 становлять $a = 0,430$ нм, $b = 1,117$ нм і $c = 0,398$ нм які також добре корелюють з довідковими даними для монокристалу сульфїду олова [148].

Раманівські спектри від невідпалених (SnS_2) та відпалених за різної температури зразків (серія D), представлені на рисунку 4.10. Як видно з рис. 4.10 а, раманівський спектр невідпаленого зразка демонструє пік слабкої інтенсивності на частоті 205 см^{-1} і інтенсивний пік на $314,5 \text{ см}^{-1}$, який відповідає моді фононних коливань E_g та A_{1g} – сполуки SnS_2 , відповідно [123]. Аналогічні результати раманівської спектроскопії були одержані для зразків SnS_2 серії А (розділ 4.1.1).

Аналіз раманівських спектрів для зразків D573-30 та D573-60, не виявив присутності будь-яких слідів вторинних фаз (Sn_2S_3 або SnS), в той час як зразок D573-90 має один додатковий пік слабкої інтенсивності на частоті $96,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4.10 б). Згідно до еталонних даних [90], цей пік відповідає моді A_g – сполуки SnS . Слід зазначити, що рентгеноструктурний аналіз не виявив вторинних фаз для цього зразка.

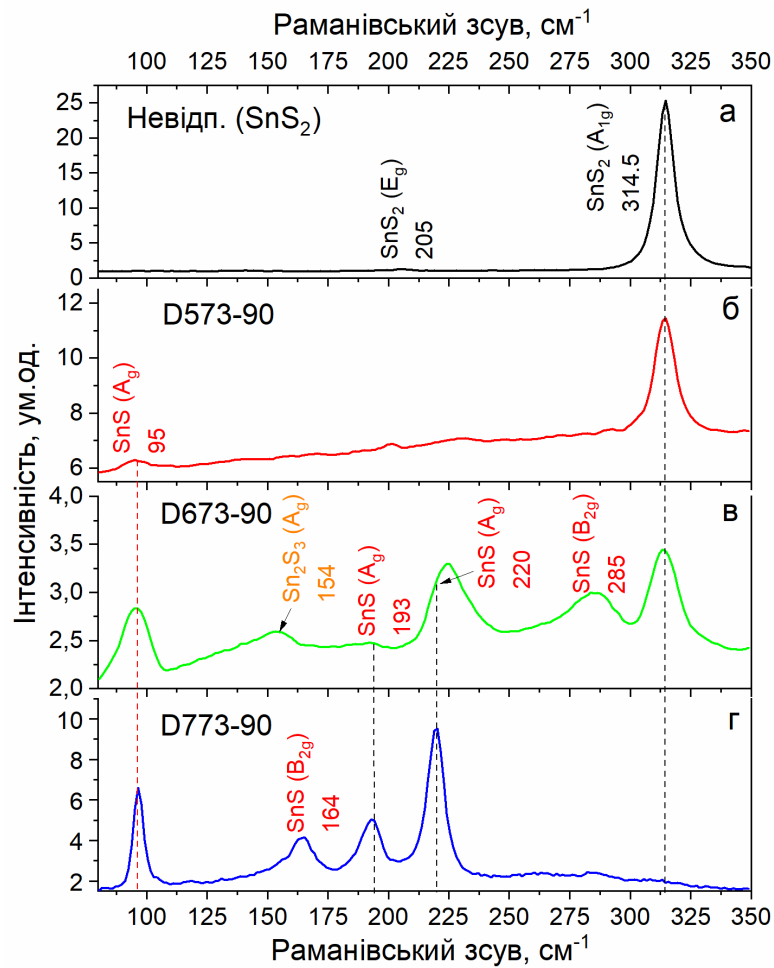


Рис. 4.10. Раманівські спектри від зразків Sn_xS_y серії D: невідпалений зразок – SnS_2 (а) та термічно відпалені зразки – B573 (б), B673 (в) і B773 (г)

Це може бути пояснено присутністю невеликої кількості фази SnS у зразку D573-90, яка фіксується методом раманівської спектроскопії, але не фіксується методом рентгенівського аналізу в наслідок малої чутливості. Збільшення температури відпалювання до 673 К (D673-90) приводить до збільшення відносної інтенсивності моди A_g – сполуки SnS (рис. 4.10 в). Також у цьому ж зразку були ідентифіковані додаткові інтенсивні піки на частоті 285 і 225 см^{-1} , які відповідають моді A_g – фази SnS, і один пік слабкої інтенсивності на 154 см^{-1} що узгоджується з еталонним значенням для сполуки Sn_2S_3 (мода A_g) [124].

Слід зазначити, що у зразку D673-90 також спостерігається інтенсивний пік від фази SnS_2 на частоті $314,5\text{ см}^{-1}$. Ці результати свідчать, що зразок відпалений за температури 673 К протягом 90 хв (D673-90) містить суміш фаз.

Аналіз раманівських спектрів для зразків D773-30, D773-60 та D773-90 дозволив зробити висновок, що одержані спектри є ідентичними та мають лише піки, які відповідають фазі SnS. А саме, піки на частотах 95, 193 і 220 см^{-1} , які добре узгоджуються з положенням піків моди A_g , а пік який розміщений на 164 см^{-1} відповідає моді B_{2g} (рис. 4.10 г). З іншого боку, рентгеноструктурний аналіз зразків D773-30 та D773-60 виявив сліди фази SnS_2 .

Враховуючи той факт, що глибина проникнення випромінювання раманівського лазера ($\lambda = 785\text{ нм}$) у плівку SnS складає близько 200 нм (див. розділ 5), можна зробити висновок, що невелика кількість фази дисульфиду олова знаходиться біля підкладки, де відбувається менш інтенсивне збіднення матеріалу сіркою протягом термічного відпалювання. Таким чином, раманівська спектроскопія підтверджує дані рентгеноструктурного аналізу, про те що зразок D773-90 має однофазну орторомбічну структуру SnS.

Положення раманівських піків для зразків серії D та їх відповідність до еталонних значень монокристалів SnS, SnS_2 та Sn_2S_3 узагальнені в таблиці 4.3.

4.2.2 Лазерно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$

Як і у випадку зразків серії D, щоб уникнути неправильної інтерпретації результатів рентгеноструктурних досліджень, внаслідок накладання піків від фази Sn_xS_y та підкладки з ІТО, на рис. 4.11 а наведені дифрактограми від скляної підкладки з шаром ІТО, які в подальшому були враховані для структурного аналізу плівок Sn_xS_y .

Дифрактограми від неопромінених (SnS_2) та опромінених (I_1 та I_2) зразків представлені на рисунку 4.11 б–г. Аналіз спектрів неопроміненого зразка показав, що він є однофазним та має гексагональну структуру SnS_2 . Зокрема, було виявлено відбиття від кристалографічних площин (001), (100), (101), (110) та (111), які відповідають гексагональній фазі 2H- SnS_2 [146]. Розраховані значення сталої ґратки матеріалу, методом Нельсона – Ріллі, складають $a = 0,3646$ нм і $c = 0,5859$ нм. Ці величини добре узгоджуються з довідковими даними монокристалу дисульфиду олова [146] та параметрами ґратки зразків SnS_2 серії А і D.

Опромінення зразка SnS_2 з інтенсивністю I_1 сильно впливає на фазовий склад плівки (4.11 в). А саме, на плечі піку (101) – фази SnS_2 , спостерігається додатковий пік на куті відбиття $2\theta = 31,8^\circ$. Положення цього піку добре узгоджується з довідниковими даними для сполуки SnS та відповідає відбиттю від кристалографічної площини (111). Крім того, були виявлені піки слабкої інтенсивності на кутах $2\theta = 16,2^\circ$ та $2\theta = 26,6^\circ$, що відповідають відбиттям від площин (120) та (111) фази Sn_2S_3 [147]. Враховуючи результати хімічного аналізу сколу опромінених зразків методом ЕДРС, можна зробити висновок, що фази SnS та Sn_2S_3 переважно знаходяться в приповерхневому шарі плівки.

Для зразка опроміненого з інтенсивністю I_2 , збільшення інтенсивності лінії (111) – сполуки SnS , а також ліній (120) та (111) – сполуки Sn_2S_3 , свідчить про збільшення концентрації цих фаз (рис. 6.3 г) у плівці. Крім того, пік (111) орторомбічної фази SnS , має найбільшу інтенсивність порівняно з іншими лініями присутніх на дифрактограмах. Це свідчить про домінування фази SnS у зразку опроміненому з інтенсивністю I_2 .

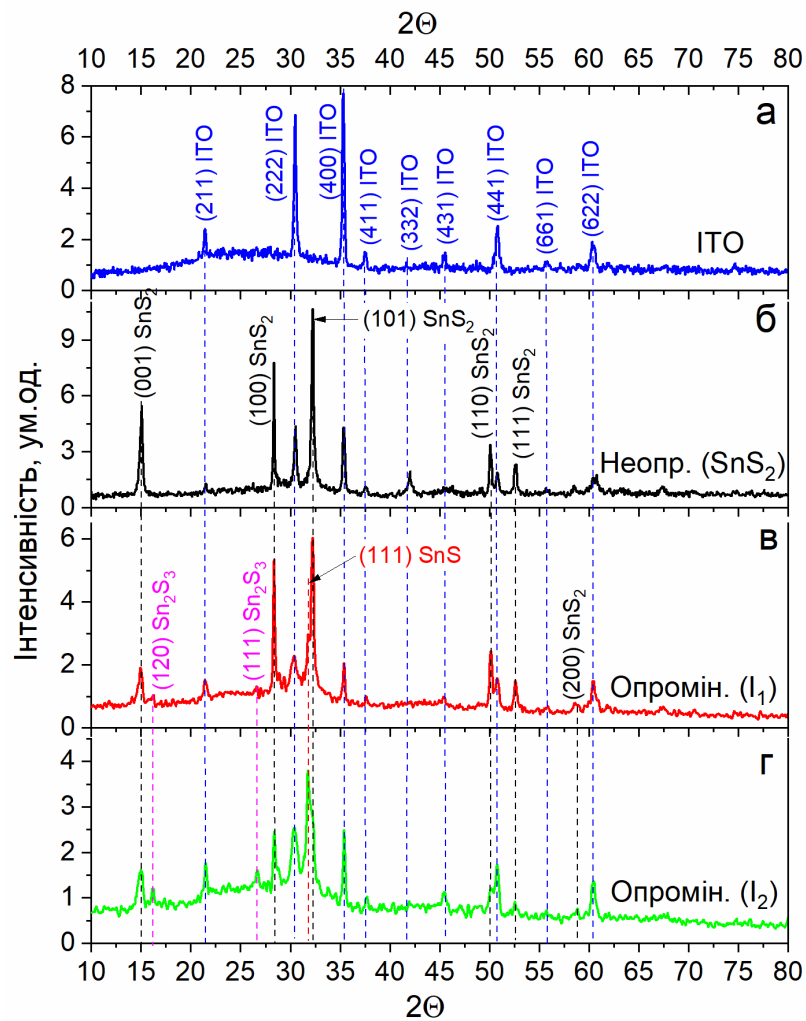


Рис. 4.11. Дифрактограми від зразків Sn_xS_y : скло покриті струмопровідним шаром ІТО (а), неопромінений зразок SnS_2 (б), зразок опромінений з інтенсивністю I_1 (в) та зразок опромінений з інтенсивністю I_2 (г)

Раманівські спектри, одержані при збудженні аргоновим зеленим лазером з $\lambda = 514$ нм, для неопромінених (SnS_2) та опромінених (I_1 та I_2) зразків представлені на рисунку 4.12. Достатньо якісні спектри, з великим співвідношенням сигнал/шум, були отримані з часом експозиції 120 с та за питомої потужності лазерного випромінювання $33,89 \text{ Вт/см}^2$. Збільшення часу експозиції до 200 с не привело до значних змін у якості спектрів та збільшенні інтенсивності піків. Слід зазначити, що для запобігання пошкодження зразка через локальний перегрів, інтенсивність збудження не перевищувала $I = 33,89 \text{ Вт/см}^2$.

Як видно з рис. 4.12 а, на спектрі неопроміненого зразка (SnS_2), фіксується пік високої інтенсивності на частоті $314,7 \text{ см}^{-1}$. Цей пік відповідає моді A_{1g} сполуки 2H-SnS_2 [123, 128, 143]. Структура політипу 2H-SnS_2 також передбачає наявність піку слабкої інтенсивності на 205 см^{-1} – моди E_g , наряду з інтенсивним піком який відповідає моді A_{1g} [123]. Однак, у неопроміненому зразку SnS_2 , мода E_g була виражена не чітко. У цьому випадку, спостерігається лише невелике збільшення інтенсивності біля 204 см^{-1} (рис. 4.12 а).

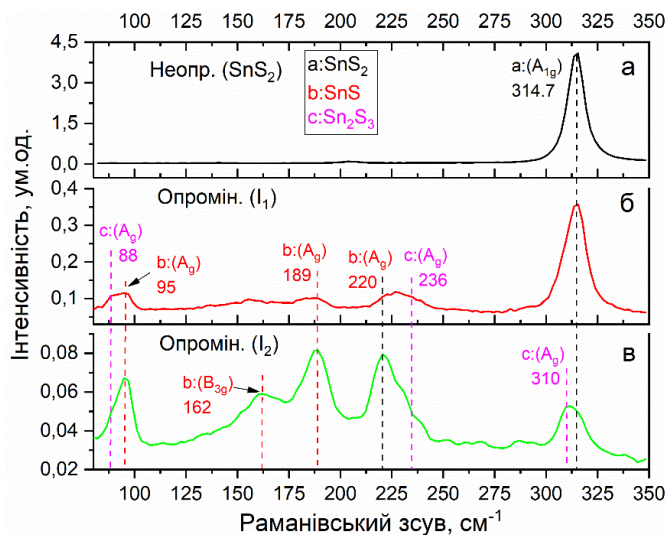


Рис. 4.12. Раманівські спектри від зразків Sn_xS_y , одержаних при збудженні аргоновим зеленим лазером з $\lambda = 514$ нм: неопромінений зразок (а); зразок опромінений з інтенсивністю I_1 (б) та зразок опромінений з інтенсивністю I_2 (в)

Відсутність інших піків на спектрах підтверджує однофазну гексагональну структуру SnS_2 неопроміненого зразка. Слід зазначити, що цей результат добре узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу неопроміненої плівки.

Як видно з рисунку 4.12 б, опромінення зразків з інтенсивністю I_1 приводить до появи у спектрах додаткових трьох широких піків слабкої інтенсивності, які фіксуються біля частот 92, 189 та 227 cm^{-1} . Беручи до уваги результати хімічного складу (ЕДРС) (розділ 3, таблиця 3.2) та рентгеноструктурних досліджень, для зразків опромінених з інтенсивністю I_1 , ці піки можна віднеси до фаз SnS та SnS_2 . Як видно з рис. 4.12 в, пік на частоті 92 cm^{-1} складається з двох піків, які фіксуються на 88 і 95 cm^{-1} , та відповідають моді фононних коливань A_g – фаз Sn_2S_3 і SnS , відповідно. Широкий пік слабкої інтенсивності на 189 cm^{-1} , може бути віднесений до моди A_g – фази SnS (таблиця 4.3). Ми вважаємо, що інший широкий пік слабкої інтенсивності, який розміщений на частоті 227 cm^{-1} , пов'язаний з двома модами A_g (на частотах 220 і 236 cm^{-1}), які відповідають сполукам SnS і Sn_2S_3 , відповідно (таблиця 4.3). Проте, через слабку інтенсивність, визначення точного положення цих піків є ускладненим. Слід також зазначити, що мода A_g – фази Sn_2S_3 , яка типово спостерігається на частоті 308 cm^{-1} , на спектрі не була виявлена. Це може бути пов'язано з її перекриттям широким піком, який розміщений на $314,7 \text{ cm}^{-1}$ від фази SnS_2 .

Результати аналізу хімічного складу плівок (розділ 3, таблиця 3.2), які були одержані методом ЕДРС та їх рентгеноструктурний аналіз показали, що опромінення зразка SnS_2 з інтенсивністю I_2 приводить до збільшення концентрації фаз SnS та Sn_2S_3 у плівці, у порівнянні із зразком опроміненим з інтенсивністю I_1 . Цей висновок також підтверджується методом раманівської спектроскопії. Відносна інтенсивність мод, які відповідають сполукам SnS та Sn_2S_3 значно збільшується, тоді як інтенсивність моди A_{1g} – фази SnS_2 зменшується (4.12 в). У даному зразку домінуючою модою стає A_g , яка

відповідає сполуці SnS. Крім того, спостерігається ще одна додаткова мода B_{3g} – фази SnS на частоті 162 см^{-1} .

Раманівські спектри, одержані при збудженні напівпровідниковим інфрачервоним лазером з $\lambda = 785\text{ нм}$, для неопроміненого (SnS_2) та опромінених (I_1 та I_2) зразків наведені на рис. 4.13.

Як видно з рис. 4.13 а, спектри достатньо гарної якості були нанесені з коротким часом експозиції (30 с) та інтенсивністю збудження $I = 2,22\text{ Вт/см}^2$. Встановлено, що на відміну від опромінених зразків (I_1 та I_2), які були досліджені за допомогою зеленого лазера $\lambda = 514\text{ нм}$, збільшення часу експозиції від 10 до 30 с привело до значного покращення якості раманівських спектрів, при цьому відносна інтенсивність піків, які відповідають фазам SnS і Sn_2S_3 , значно збільшилась (рис. 4.13 б,в).

Таким чином, у подальшому нами був проведений аналіз раманівських спектрів одержаних з часом експозиції 30 с.

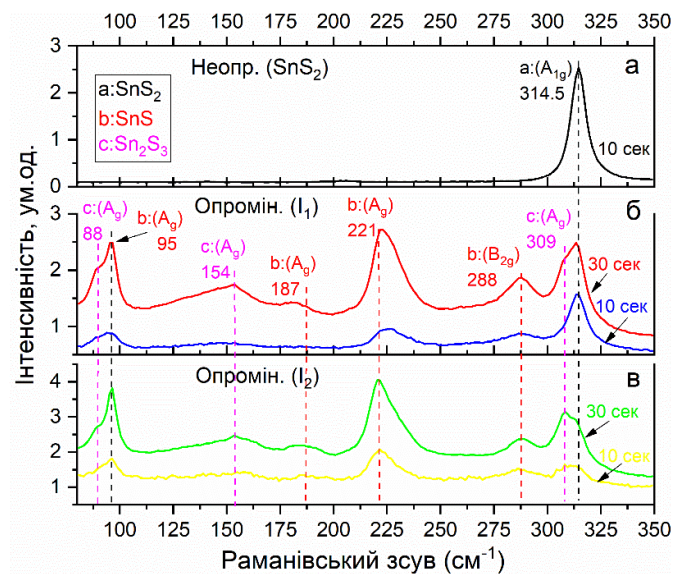


Рис. 4.13. Раманівські спектри від зразків Sn_xS_y , одержаних при збудженні напівпровідниковим лазером з $\lambda = 785\text{ нм}$ та різним часом експозиції (10 с та 30 с): неопромінений зразок (а); зразок опромінений з інтенсивністю I_1 (б) та зразок опромінений з інтенсивністю I_2 (в)

Використання ІЧ лазерного випромінювання ($\lambda = 785$ нм) для раманівського аналізу неопромінених зразків SnS_2 дає результати подібні до тих, що одержані з використанням зеленого лазера ($\lambda = 514$ нм). Зокрема, як впливає з рис. 4.13 а, раманівський спектр неопроміненого зразка демонструє один добре виражений пік на частоті $314,5 \text{ см}^{-1}$, який відповідає моді A_{1g} – фази SnS_2 . В цілому, аналіз раманівських спектрів опромінених зразків (I_1 та I_2), які одержані за допомогою ІЧ збудження, підтверджують результати що були одержані при збудженні зеленим лазером. А саме, зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, спостерігається тенденція до збільшення відносної інтенсивності ліній, які відповідають сполукам SnS та Sn_2S_3 у порівнянні з із модою A_{1g} – фази SnS_2 .

На відміну від раманівських спектрів вимірених з використанням зеленого лазера, спектри одержані за допомогою інфрачервоного раманівського лазера, демонструють інтенсивні піки які відповідають фазам SnS та Sn_2S_3 , навіть для зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 . Зокрема, мода A_g – сполуки SnS_2 , що спостерігається на частоті 221 см^{-1} є домінуючою на обох спектрах (для зразків опромінених з інтенсивністю I_1 та I_2). Як було зазначено в розділі 2.3.3 (про утворення резонансних умов), це можна пояснити тим, що порівняно вузькозонні напівпровідники SnS та Sn_2S_3 взаємодіють набагато сильніше з ІЧ раманівським лазерним випромінюванням, а ніж з зеленим. У результаті, в спектрі чітко спостерігаються три піки від моди A_g – фази SnS , на частотах $95, 184$ і 221 см^{-1} та один пік, який певно відповідає моді B_{2g} на частоті 288 см^{-1} (а також три піки моди A_g – фази Sn_2S_3 на частотах $88, 154$ і 309 см^{-1}).

Для вивчення розподілу різних фаз за поверхнею неопроміненого (SnS_2) та опромінених зразків (I_1 та I_2), було проведено дослідження плівок в режимі «micro-Raman mapping» з використанням ІЧ лазерного збудження. З цією метою було опромінено зразок з інтенсивністю I_1 та I_2 , де одна його частина залишилась не опроміненою. Внаслідок цього, на поверхні зразка утворилися три зони, які розміщені поруч (рис. 4.14 а, б). Ці зони відрізнялись візуально,

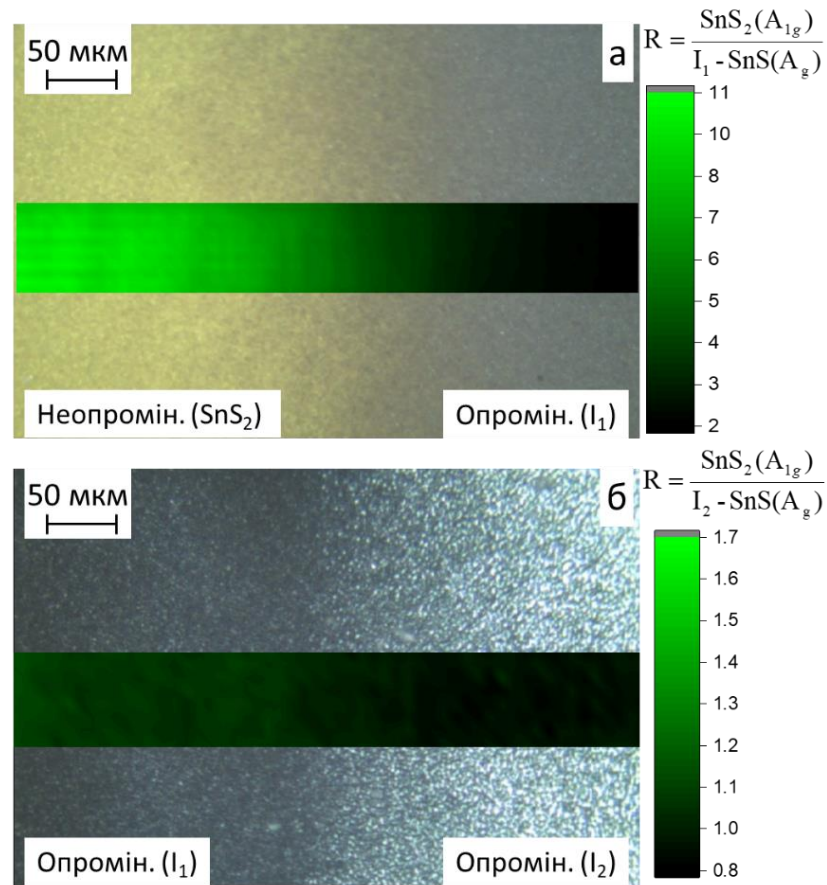


Рис. 4.14. Зображення поверхні зразка на якому проведено «мікро-Raman mapping» з використанням напівпровідникового лазера з $\lambda = 785$ нм: поверхня неопроміненого (SnS_2) і опроміненого з інтенсивністю I_1 зразка (а), поверхня зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 та I_2 (б).

оскільки вони мали різний колір. Неопромінена ділянка була жовтого кольору, а ділянки опромінені лазером з інтенсивністю I_1 і I_2 мали сірий та світло-сірий колір, відповідно. Границя опромінених ділянок не була явно виражена, а вузькі зони між опроміненими ділянками мали змішаний жовто-сірий або світло-сірий кольори (рис. 4.14 а, б). Це можна пояснити неоднорідною густиною лазерного променя вздовж пучка.

Перекриття лазерного променя під час сканування забезпечує рівномірне опромінення поверхні зразка. Таким чином, нерівномірність лазерного пучка проявляється лише по краям опромінених ділянок.

Для кожного опромінювання поверхні раманівським лазером використовувалися наступні параметри: інтенсивності лазерного випромінювання $I = 2,22 \text{ Вт/см}^2$, і час експозиції 10 с. Таким чином, спектр сканування був подібний до спектра, вимірюного з тривалістю експозиції 30 с. Як результат відсканована ділянка включає неопромінену і опромінену з інтенсивністю I_1 поверхню (рис. 4.14 а), та поверхню, що була опромінена з інтенсивностями I_1 та I_2 (рис. 4.14 б). Це дозволило порівняти дію лазерного опромінення на поверхневий розподіл фаз у зразку. У якості параметру дослідження було використано співвідношення інтенсивності піків ($R = I(\text{SnS}_2)/I(\text{SnS})$) моди A_{I_g} – фази SnS_2 на частоті $314,5 \text{ см}^{-1}$ та моди A_g – фази SnS на 95 см^{-1} .

Як видно з рисунку рис. 4.14 а, значення R для неопроміненої жовтої поверхні становить близько 10. За суттю, це значення відповідає співвідношенню інтенсивності моди A_{I_g} і інтенсивності фону та означає, що піку A_g – фази SnS на частоті 95 см^{-1} виявлено не було. Таким чином, неопромінена жовта поверхня, відповідає сполуці SnS_2 без додаткових вторинних фаз. зменшується в перехідній зоні між неопроміненою та опроміненими областями, що вказує на появу моди A_g – фази SnS . Ця мода стає більш помітною для опроміненої області. Інтенсивність моди A_{I_g} – фази SnS_2 у цьому випадку в два рази більше за моду A_g – фази SnS ($R = 2$). Слід

вказати, що розподіл значень R на опроміненій області є досить однорідним. Це вказує на рівномірний розподіл фаз SnS та SnS₂ за поверхнею зразка.

Значення R для поверхні, опроміненої з інтенсивністю I_2 , становить менше одиниці. Це свідчить про домінування фази SnS. Також, одержане зображення показує дещо неоднорідний розподіл значень R . А саме, значення R змінюється за поверхнею від 0,8 до 1. Це можна пояснити неоднорідним розподілом фаз SnS та SnS₂ по поверхні плівки. З іншого боку, потрібно взяти до уваги, що поглинання лазерного збудження залежить не тільки від фазового складу, а й від властивостей поверхні, таким чином нерівномірний розподіл R може бути пов'язаний з високою шорсткістю поверхні, яка після відпалювання має краплеподібні острівці (розділ 3, рис. 3.8 та 3.9).

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що зразки серії А, в основному містять гексагональну фазу SnS₂. Одночасно в конденсатах виявлена невелика кількість сполуки Sn₂S₃ з орторомбічною структурою, яка розташована в перехідному шарі біля підкладки. Параметри кристалічної ґратки плівок SnS₂ збільшують своє значення в інтервалі $a = 0,3637\text{--}0,3647$ нм; $c = 0,5703\text{--}0,5743$ нм зі збільшенням T_s . В той же час, більш тонкі зразки серії В, головним чином мали домінуючу гексагональну фазу SnS₂ наряду із вторинними фазами сполук Sn₂S₃ і SnS. З'ясовано, що на відміну від більш товстих зразків серії А ($d = 1$ мкм), фазовий склад плівок серії В ($d = 0,05$ мкм), сильно залежав від температури підкладки. Зокрема, зразки одержані за температури нижчих $T_s = 523$ К, демонструють найбільшу концентрацію вторинних фаз SnS та Sn₂S₃, в той час як зразок одержаний за $T_s = 548$ К має їх мінімальну кількість.

2. Визначено, що зразки серії С є практично однофазними та мають орторомбічну структуру SnS. Крім того, збільшення температури підкладки сприяє значному зменшенню напівширини піків на раманівських спектрах, що свідчить про зменшення кількості дефектів та рівня мікронапружень у плівках SnS, та, як наслідок, покращення якості кристалічної структури конденсатів.

3. Продемонстровано, що вакуумне термічне відпалювання плівок SnS_2 за температури та часі вище $T_a = 673 \text{ K}$ та $t_a = 90 \text{ хв}$, приводить до суттєвих змін фазового складу зразків у порівнянні з невідпаленими плівками. Встановлено, що термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ відбувається при температурі відпалювання $T_a = 773 \text{ K}$, як результат зразок містить чисту фазу SnS , без додаткових включень.

4. Показано, що лазерне опромінення плівок SnS_2 веде до утворення вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 у зразках, що пояснюється випаровуванням сірки та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Зокрема, кількість фази SnS_2 зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного опромінення, де зразок опромінений з I_2 містить домінуючу фазу SnS .

РОЗДІЛ 5

ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК Sn_xS_y ТА ГЕТЕРОПЕРЕХІДНІ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ ШАРІВ СУЛЬФІДУ ОЛОВА

Для практичного застосування плівок Sn_xS_y необхідна оптимізація їх оптичних та електрофізичних характеристик які, у значній мірі, визначаються ансамблем власних точковими дефектів та неконтрольованих домішок. Тому в даному розділі було визначено параметри локалізованих станів у плівках SnS_2 та досліджено вплив термічного та лазерного післяростового оброблення на електрофізичні та оптичні властивості шарів Sn_xS_y . Також, було сформовано гетероперехідні СЕ та досліджено їх основні характеристики

5.1. Електрофізичні властивості плівок Sn_xS_y [110, 112, 113]

5.1.1. Визначення параметрів локалізованих центрів методом аналізу ВАХ СОПЗ та σ - T -залежностей

На рис. 5.1 представлені темнові ВАХ зразків серії А побудовані в подвійних логарифмічних координатах, результати їх диференціювання $\eta = d(\lg I) / d(\lg U)$ та σ - T -залежності зняті на омічній ділянці ВАХ сандвіч-структур $\text{Mo}/\text{SnS}_2/\text{Sn}$, де шар напівпровідника нанесений за різної T_s .

На омічній ділянці ВАХ нами була визначена питома провідність матеріалу плівок яка змінювалася в широкому інтервалі та становила $\sigma = (1,79 \cdot 10^{-7} - 1,80 \cdot 10^{-4}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ці значення наведені у таблиці 5.1. Аналіз одержаних результатів свідчить, що прослідковується тенденція до збільшення питомої провідності матеріалу при збільшенні T_s , виключенням був зразок А673, який має найменшу провідність $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

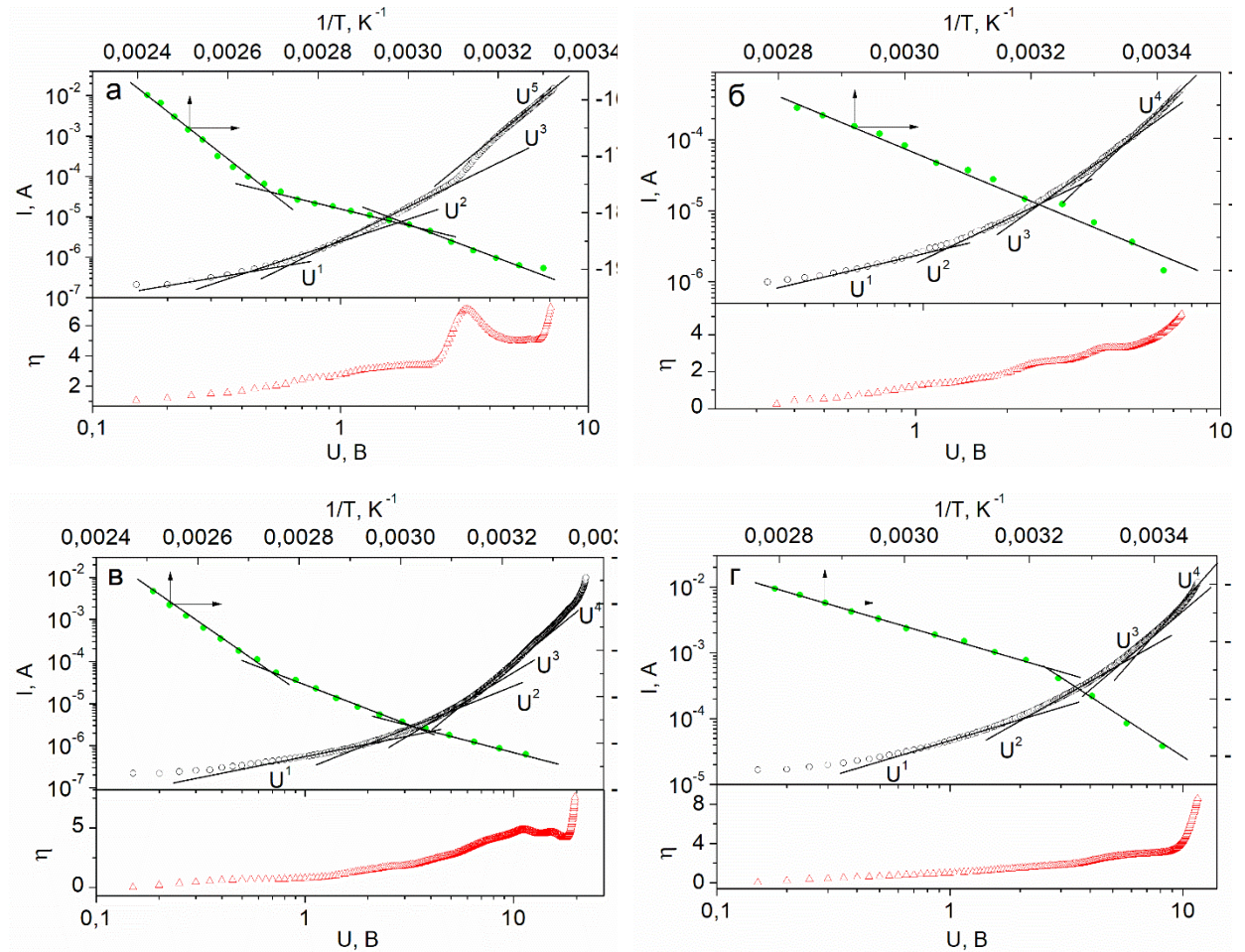


Рис. 5.1. ВАХ (\circ) сандвіч-структур $\text{Mo}/\text{SnS}_2/\text{Sn}$ (серія А) виміряних за кімнатної температури, результати їх диференціювання η (Δ) та залежності $\log \sigma - 1/T$ (\bullet). Плівки SnS_2 одержані за різної T_s : А473 (а). А573 (б). А623 (в) та А673 К (г)

Параметри ЛС у 33 SnS₂ одержані шляхом аналізу ВАХ СОПЗ та σ - T -залежностей.

Зразок	Питома провідність σ , (Ом·см) ⁻¹	ВАХ ТОПЗ				Залежності σ - T	
		Манфредотті [136]		Нешпурек [134]		Активційна енергія E_a , еВ	
		E_t , еВ	N_t , см ⁻³	E_t , еВ	N_t , см ⁻³	Ця робота	Література
A473	$3,44 \cdot 10^{-7}$					0,16	0,14 [149, 150] 0,15 [149, 151] 0,18 [152]
						0,26	0,25 [55, 99] 0,26 [98]
		0,372	$2,99 \cdot 10^{14}$	0,372	$5,09 \cdot 10^{14}$		
		0,389	$2,52 \cdot 10^{14}$	0,392	$2,18 \cdot 10^{14}$		0,40 [41, 152, 153]
		0,479	$1,88 \cdot 10^{14}$	0,483	$3,31 \cdot 10^{14}$		
		0,542	$1,31 \cdot 10^{14}$	0,545	$1,66 \cdot 10^{14}$	0,55	
A523	$8,50 \cdot 10^{-7}$					0,35	
		0,468	$3,98 \cdot 10^{14}$	0,477	$3,63 \cdot 10^{14}$		
		0,495	$3,47 \cdot 10^{14}$	0,498	$4,09 \cdot 10^{14}$		
		0,522	$5,64 \cdot 10^{14}$	0,522	$6,66 \cdot 10^{14}$		0,52 [152]
A573	$1,60 \cdot 10^{-5}$					0,30	
		0,383	$4,28 \cdot 10^{14}$	0,392	$4,35 \cdot 10^{14}$		
		0,417	$4,13 \cdot 10^{14}$	0,420	$6,14 \cdot 10^{14}$	0,43	0,40 [41, 152, 153]
A623	$1,56 \cdot 10^{-5}$					0,25	0,25 [55, 99] 0,26 [98]
						0,37	0,37 [40]
		0,438	$1,03 \cdot 10^{15}$	0,444	$3,07 \cdot 10^{15}$		
		0,465	$7,47 \cdot 10^{14}$	0,465	$7,47 \cdot 10^{14}$		
		0,499	$5,08 \cdot 10^{14}$	0,499	$5,12 \cdot 10^{14}$		
		0,539	$5,43 \cdot 10^{14}$	0,545	$6,18 \cdot 10^{14}$		
		0,555	$6,94 \cdot 10^{14}$	0,559	$7,77 \cdot 10^{14}$		
A673	$1,79 \cdot 10^{-7}$					0,26	0,25 [55, 99] 0,26 [98]
		0,383	$4,28 \cdot 10^{14}$	0,398	$1,29 \cdot 10^{15}$		0,37 [40]
		0,417	$4,13 \cdot 10^{14}$	0,416	$4,46 \cdot 10^{14}$		0,40 [41, 152, 153]
						0,62	0,61 [152]
A723	$1,80 \cdot 10^{-4}$					0,26	0,25 [55, 99] 0,26 [98]
		0,349	$3,13 \cdot 10^{14}$	0,352	$3,52 \cdot 10^{14}$		
		0,371	$2,61 \cdot 10^{14}$	0,372	$3,45 \cdot 10^{14}$	0,40	0,40 [41, 152, 153]

Великий опір зразка може бути пов'язаний з високим рівнем компенсації матеріалу. Слід відмітити, що одержані результати з провідності зразків добре корелюють з даними інших авторів. Так у роботах [98, 150] де плівки SnS₂ були нанесені методом термічного вакуумного випаровування, спостерігались схожі значення провідності зразків, які складали $\sigma = 10^{-4}$ – 10^{-3} та $\sigma = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, відповідно. Також деяка кореляція наших результатів, спостерігається з даними роботи [98], в якій питома провідність плівок, одержаних методом спреї-піролізу, зростала від $\sigma = 3,85 \cdot 10^{-7}$ до $\sigma = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ зі збільшенням температури вимірювання. У роботі [40] були визначені значення питомої провідності $\sigma = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, для шарів SnS₂, що близькі до результатів одержаних в даній дисертаційній роботі для високотемпературних конденсатів. Разом з тим для монокристалів SnS₂, нанесених хімічним методом авторами [41], спостерігалась дуже висока питома провідність матеріалу $\sigma = 1,37 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

З рис. 5.1 видно, що на залежностях провідність-температура спостерігались дві-три лінійні ділянки з різним нахилом до осі температури. Кут нахилу цих ділянок, як правило, зменшується при зменшенні температури вимірювання. Такі залежності є характерними для матеріалу, що містить декілька видів акцепторів з різною енергією активації. Однак для ряду зразків (A473 та A673 K), спостерігалось збільшення кута нахилу прямих до осі температури при її зменшенні. Це може бути пояснено присутністю в плівках SnS₂ наряду з акцепторними, донорних центрів. Таке явище характерне для компенсованих матеріалів [154], властивості яких близькі до власних напівпровідників. Вплив компенсації починає проявлятися за більш низьких температур вимірювання, коли концентрація електронів стає близькою до концентрації акцепторних домішок. При цьому, кут нахилу прямих до осі T зростає від значення $\Delta E_a/2k$ до значення $\Delta E_a/k$, звідки можна визначити енергію активації донорних станів.

З кута нахилу залежностей провідність-температура були визначені енергії активації донорних домішок E_a , які складають: $E_{a1} = 0,16$; $E_{a2} = 0,25$ – $0,26$; $E_{a3} = 0,30$; $E_{a4} = 0,35$ – $0,37$; $E_{a5} = 0,40$ – $0,43$; $E_{a6} = 0,55$ та

$E_{a7} = 0,62$ еВ. Точність розрахунків не перевищувала значення kT , тобто $\sim 0,026$ еВ.

Аналіз таблиці 5.1 показав, що в плівках дисульфиду олова (А473, А623, А673 та А723) виявлялися донорні рівні з енергією активації, яка дорівнювала $E_a = 0,25\text{--}0,26$ еВ. Пасткові рівні з такими ж енергіями залягання спостерігались у плівках SnS_2 , одержаних методом вакуумного термічного випаровування [98] та спреї-піролізу [55]. На відміну від наших результатів, у роботі [99], на залежностях провідність-температура, було виявлено дві ділянки з різним кутом нахилу до осі напруги. В діапазоні температур $T = 300\text{--}365$ К енергія активації складала $E_{a1} = 0,20$ еВ, а від $T = 365$ К до $T = 400$ К – $E_{a2} = 0,25$ еВ. У роботі [98], на σ - T -залежностях, також спостерігались дві ділянки з різним нахилом до осі температур з яких було знайдено активаційні енергії локалізованих станів. На ділянці, що відповідає температурі нижчій 242 К енергія активації донорів становила $E_{a1} = 0,26$ еВ, а на ділянці вище $T = 242$ К – $E_{a2} = 0,47$ еВ.

Типові ВАХ від сандвіч структур на основі плівок SnS_2 наведені на рис. 5.1. Їх вигляд був характерним для режиму СОПЗ. Додатково це було підтверджено використанням процедури описаної в [155] шляхом визначення коефіцієнта дискримінації механізмом перенесення струму через структуру. На залежностях струм – напруга наведених у подвійних логарифмічних координатах в області високої напруженості поля, спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруги. Як правило, виділялися ділянки з залежністю струму від напруги виду: $I-U^1$, $I-U^2$, $I-U^3$, $I-U^4$ іноді $I-U^5$. Особливості ВАХ добре розрізняються на залежностях $\eta - \log U$, які дозволяють виявити тонку структуру кривих струм-напруга, тут $\eta = \frac{d \ln I}{d \ln U}$. Кожна точка цього графіку визначає кут нахилу кривої струм-напруга у подвійному логарифмічному масштабі до осі напруги. Залежності $\eta - \log U$ були одержані шляхом знаходження першої похідної у кожній експериментальній точці ВАХ СОПЗ.

Як показано у роботах [132, 135], метод ІС дозволяє побудувати залежності $h(E)=1/e \cdot d\rho/dE_F - E_F$ безпосередньо за ВАХ СОПЗ (обернена задача експерименту), які фактично дають можливість реконструювати енергетичний розподіл пасток у ЗЗ матеріалу. При розрахунках параметрів ЛС їх глибина залягання та концентрація знаходилась за положенням максимумів на залежностях $R(E)$. Для обробки експериментальних даних нами використовувалося низькотемпературне наближення методу ІС [132]. При цьому застосовувались спрощені співвідношення методу, що містили першу [136] та першу і другу похідну [134]. Деякі результати реконструкції енергетичного розподілу пасток у зразках з використанням спрощень запропонованих Манфредотті та Нешпуреком наведені на рис. 5.2 а–в.

Результати розрахунків параметрів ЛС у плівках SnS_2 , одержаних за різної температури T_s , знайдені з ВАХ шляхом їх аналізу, наведені у таблиці 5.1. Цим методом у зразках виявляється ряд груп пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає: $E_{t1} = 0,35$; $E_{t2} = 0,37-0,39$; $E_{t3} = 0,42-0,44$; $E_{t4} = 0,47-0,48$, $E_{t5} = 0,50-0,52$ та $E_{t6} = 0,55-0,56$ еВ. Точність розрахунків не перевищувала kT , де $T = 300$ К, тобто 0,026 еВ. Концентрація дозаповнення цих ЛС вільними носіями заряду становила від $N_t = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $N_t = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Відповідно їх повна концентрація N_t є дещо вищою від цих значень.

Нами було перевірено одержані результати шляхом побудови за відомими значеннями E_t та N_t теоретичних ВАХ СОПЗ. Процедура їх побудови детально описана в [132] і є коректною та точною оскільки використовує математичну процедуру інтегрування. Відповідні вхідні (експериментальні) та вихідні (теоретичні) ВАХ наведені на рис. 5.2 г. Як видно з рисунку, спостерігається непоганий збіг цих залежностей при низькій прикладеній напрузі зміщення, що свідчить про коректність одержаних результатів. Відмінність цих кривих при високій напрузі пов'язана з можливою присутністю у зразках більш мілких ЛС, які методом ІС не виявлялися і відповідно під час розрахунків теоретичних ВАХ СОПЗ не враховувалися.

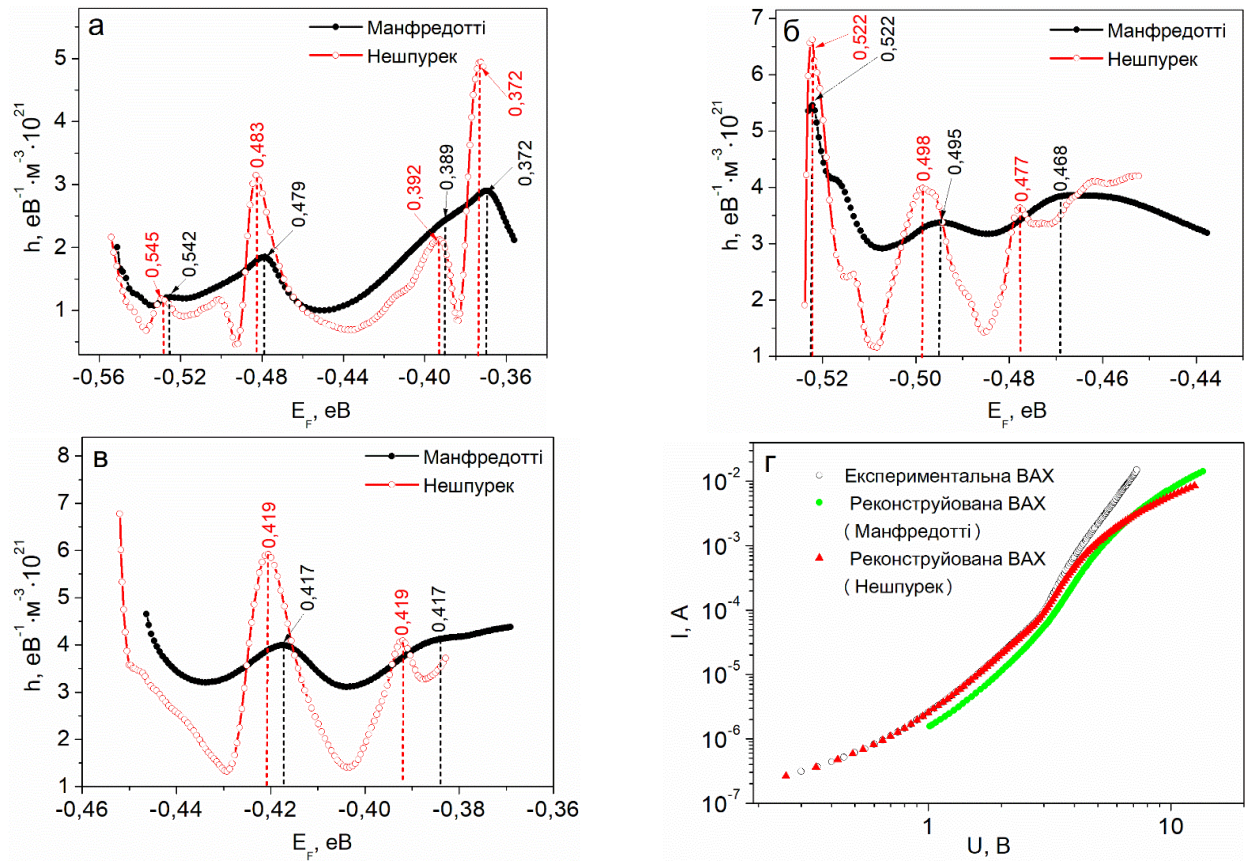


Рис. 5.2. Розподіл густини об'ємного заряду (h) за енергією (E_f) у ЗЗ матеріалу для зразків А473 (а), А523 (б), А573 (в) та типові вхідні (експериментальні) та вихідні (теоретичні) ВАХ для зразка А473 К

5.1.2 Дослідження ВАХ багат шарових структур на основі шарів Sn_xS_y : вплив післяростової обробки

Основною метою проведення вимірювань ВАХ, для опромінених лазером зразків (рис. 5.3), була перевірка можливості створення гетеропереходу $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ на основі якого можуть бути виготовлені СЕ третього покоління. Для того щоб уникнути утворення бар'єру Шотткі, а отже й неправильного тлумачення результатів вимірювань ВАХ, до зразків необхідно було одержати омичні контакти.

Оскільки спорідненість до електрона (χ) для сполуки SnS_2 становить $\chi = 4,2$ еВ, а робота виходу електрона (φ_M) для найбільш часто використовуваних для контактів металів перевищує $\varphi_M = 4,2$ еВ, то важко одержати омичний контакт до напівпровідника з електричною провідністю $n\text{-SnS}_2$. Враховуючи це, алюміній з $\varphi_M \sim 4,2$ еВ, можна вважати одним з кращих кандидатів для створення омичного контакту зі SnS_2 . Більш того, у роботах [152, 153] було показано, що контакти з Al є омичними до монокристалів $n\text{-SnS}_2$. Крім того, Al також був використаний для створення омичного контакту із $p\text{-SnS}$ [42, 156].

Слід зазначити, що бар'єр метал-напівпровідник може бути зменшений внаслідок наявності поверхневих станів на гетеромежі, характерних для сильно неупорядкованого полікристалічного матеріалу, або шляхом сильного легування напівпровідника та створення прошарку n^+ або p^+ . У випадку такого легування, ширина зони збіднення на гетеромежі зменшується, і носії заряду можуть тунелювати через цю область [157]. Для забезпечення дифузії Al у зразок, та легування поверхні неопроміненого (SnS_2) та опромінених (з інтенсивністю I_1 та I_2) зразків, осадження контакту здійснювалось за температури підкладки 373 К.

ВАХ неопроміненого (SnS_2) і опромінених (I_1 та I_2) зразків, наведені на рис. 5.3.

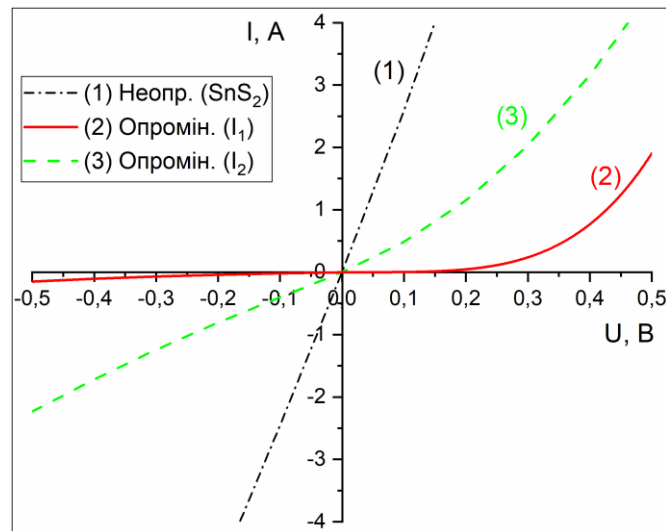


Рис. 5.3. ВАХ зразків ІТО/ Sn_xS_y /АІ: неопромінений зразок (SnS_2) (1); зразок опромінений з інтенсивністю I_1 (2) та зразок опромінений з інтенсивністю I_2 (3)

З рисунку видно, що залежність струм–напруга для зразка ІТО/ SnS_2 /АІ є лінійною (омічною). Це свідчить про відсутність електричних бар'єрів між SnS_2 та АІ або ІТО. Питома провідність такого зразка складає $\sigma = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Це значення добре корелює з нашими попередніми результатами для зразків серії А та літературними даними з питомої провідності плівок SnS_2 [59, 60, 158].

ВАХ зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 , має типовий діодний вигляд. Поряд з цим, випрямляння струму, для зразка опроміненого з інтенсивністю I_2 , було менш вираженим. Зокрема, для кількісного опису випрямлення нами розраховано відношення струмів при прямому і зворотному зміщенні $U = \pm 0,5 \text{ В}$. Встановлено, що для зразків опромінених з інтенсивністю I_1 і I_2 він складає 13 і 2, відповідно. Враховуючи результати хімічного аналізу, зробленого для сколу опромінених зразків методом ЕДРС (розділ 3.3.2), можна зробити висновок, що діодна поведінка ВАХ зразка, опроміненого з інтенсивністю I_1 , свідчить про утворення двошарової гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$. Використання більш високої інтенсивності

лазерного опромінення I_2 приводить до утворення суміші фаз SnS та SnS_2 з досить різкою межею розділу між шарами (розділ 3.2.2, рис. 3.8 д).

Для того, щоб визначити електричну провідність плівок Sn_xS_y до та після термічного вакуумного відпалювання (рис. 5.4), нами було проведено вимірювання ВАХ таких зразків. Оскільки, згідно з літературними даними металевий контакт з олова є омичним до сполук SnS_2 та SnS [110, 156], то саме такі контакти були термічно осаджені на підігріті до 373 К шари Sn_xS_y . Як видно з рисунку 5.4 а, сандвіч структура на основі невідпаленого зразку на основі (SnS_2) дає невелике випрямлення струму, що свідчить про наявність електричного бар'єру на межі SnS_2 і Sn.

Питома провідність невідпаленої плівки SnS_2 складає $\sigma = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ця величина добре корелює зі значеннями наведеними у роботах [150, 158] для тонких плівок дисульфиду олова та для багатошарових зразків Mo/ SnS_2 /Sn серії А. Встановлено, що порівняно з невідпаленою плівкою, ВАХ зразка D773-90 демонструє лінійну (омичну) поведінку. Питома електрична провідність такої плівки становить $\sigma = 8,47 \cdot 10^{-4} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Схожі значення σ також спостерігались для тонких плівок SnS,

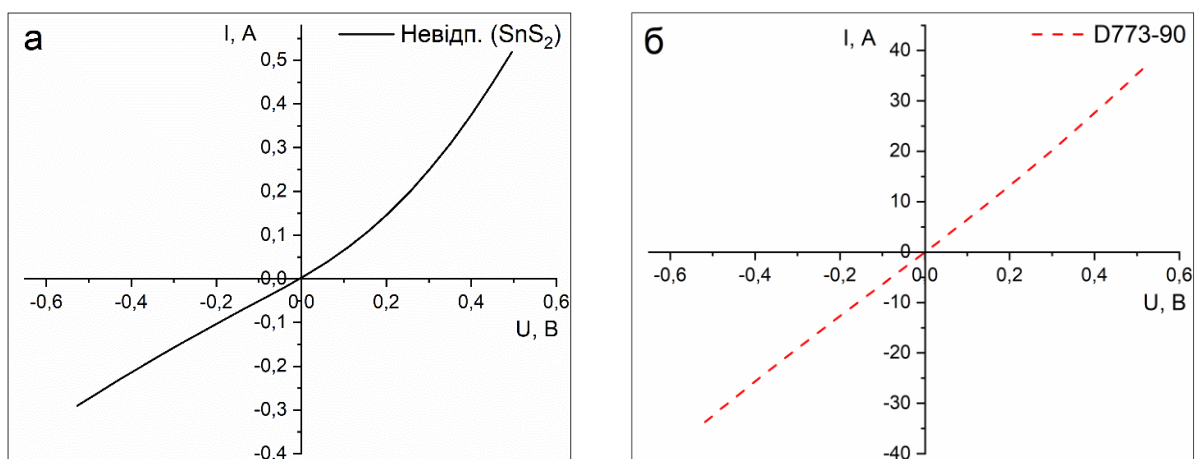


Рис. 5.4. Темнові ВАХ багатошарових структур ІТО/ Sn_xS_y /Sn: невідпалений зразок (SnS_2) (а) та зразок відпалений у вакуумі за $T_a = 773 \text{ K}$ протягом 90 хв (D773-90) (б)

одержаних хімічними методами [40, 59]. Проте, в інших літературних джерелах [79] наведені дещо більші значення питомої електричної провідності ($\sigma = 7,69 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) для плівок SnS, нанесених методом термічного випаровування.

5.2. Оптичні властивості плівок Sn_xS_y [112, 113]

5.2.1. Лазерне опромінення плівок SnS_2

Спектри оптичного відбивання та пропускання від неопромінених зразків та зразків опромінених лазерним випромінюванням з інтенсивністю (I_1 та I_2) представлені на рис. 5.5 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 $\lambda = 1100$ нм. Припускається, що цей мінімум пов'язаний з інтерференцією у таких плівках і пояснюється наявністю такого струмопровідного підшару ІТО. Для того щоб уникнути впливу ІТО на оптичні спектри відбивання та пропускання від неопроміненого шару SnS_2 та опромінених (I_1 та I_2) зразків, для вимірювань були використані шари нанесені на скляних підкладках. Ці плівки були одержані 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 $\lambda \sim 1100$ нм, не був зафіксований у спектрі пропускання від неопроміненого зразка (скло/ SnS_2). Таким чином, для подальшого дослідження оптичних спектрів, були використані зразки, нанесені на скляних підкладках.

Як видно з рис. 5.5, лазерне відпалювання сильно впливає на оптичні властивості плівок. Зокрема, коефіцієнт пропускання, зразків опромінених з інтенсивністю лазерного випромінювання I_1 та I_2 , зменшився приблизно на 20 % та 30 %, відповідно. До того ж, край зони пропускання (E_{t1}) на залежностях $T-h\nu$, змістився з 2,48 еВ (для неопроміненого зразка SnS_2) до $E_{t2} = 1,72$ еВ та $E_{t4} = 1,59$ еВ (для зразків I_1 та I_2 , відповідно).

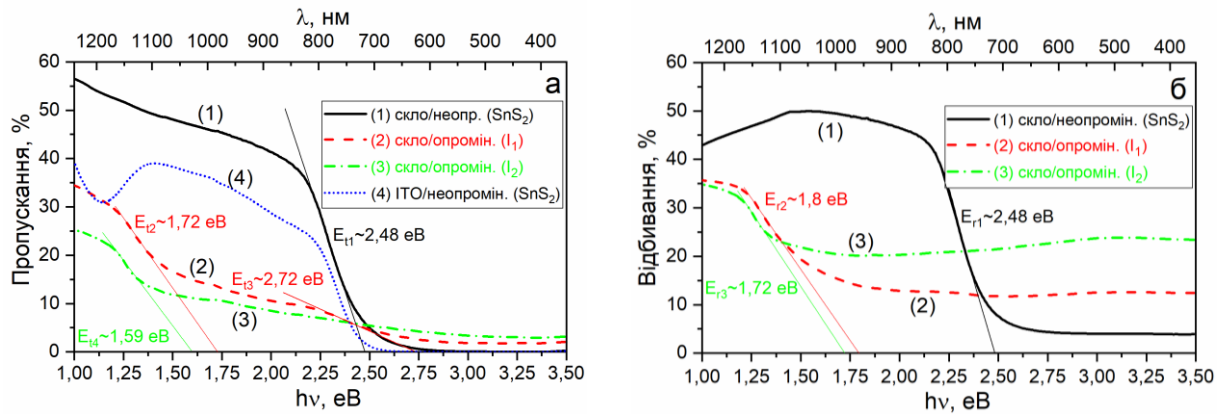


Рис. 5.5. Спектри відбивання (а) та пропускання (б): неопромінений зразок (SnS_2) (1); зразок опромінений з інтенсивністю I_1 (2) та з інтенсивністю I_2 (3)

Важливо відзначити, що для зразка опроміненого з інтенсивністю I_1 , також спостерігаються процеси пов'язані з присутністю у матеріалі додаткового краю оптичного пропускання з енергією $E_{13} = 2,72$ еВ. Ці процеси можуть бути пов'язані з присутністю нижнього шару SnS_2 у двошаровій структурі SnS_2/SnS , яка була утворена внаслідок лазерного опромінення зразка.

Подібний ефект від лазерного опромінення зразків, також спостерігався на спектрах оптичного відбивання (рис. 5.5 б). А саме, значення коефіцієнту відбивання для опромінених зразків зменшується, а край зони оптичного відбивання (E_{r1}) зміщується зі значення 2,48 еВ (для неопроміненого зразка SnS_2) до $E_{r2} = 1,8$ еВ та $E_{r3} = 1,72$ еВ (для зразків опромінених з інтенсивністю лазерного випромінювання I_1 та I_2 , відповідно). Зсув краю пропускання і відбивання багатошарової структури може бути пояснений фазовим переходом від сполуки SnS_2 до SnS . Зменшення коефіцієнта відбивання і пропускання структури відбувається не тільки через фазовий перехід, а й через модифікацію поверхні зразка після його опромінення (див. результати морфології поверхні, розділ 3.2.2, рис. 3.8). Зокрема, ми припускаємо, що розсіювання світла у зразках, що складаються з пластинчатих зерен, для

опромінених зразків, може суттєво відрізнятися від плівок до яких входять краплеподібні острівці.

Для більш прецизійного визначення ширини ЗЗ плівок Sn_xS_y , використовуючи спектри оптичного пропускання та відбиття, був розрахований коефіцієнт оптичного поглинання матеріалу (α). Після чого, значення ширини ЗЗ бінарної сполуки для прямих та непрямих міжзонних переходів визначались шляхом побудови залежностей $(\alpha h\nu)^2$ та $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$, відповідно, від енергії фотона $h\nu$ (рис. 5.6).

Як впливає з рис. 5.6 а, для неопроміненого зразка SnS_2 , значення ширини ЗЗ матеріалу для прямих та непрямих переходів складають $E_g = 2,70$ еВ та $E_g = 2,62$ еВ, відповідно. Визначені значення E_g для прямих переходів добре корелюють з результатами теоретичних розрахунків для сполуки SnS_2 [39], але є більшими за експериментальні значення ($E_g = 2,2\text{--}2,5$ еВ), які наведені у роботах [59, 149, 159, 160] для плівок дисульфиду олова. Дещо більші значення ширини ЗЗ одержані нами 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 $d_w < 100$ нм. Так наприклад, за рахунок квантового розміру ефекту, який був виявлений у наноструктурованих плівках SnS_2 [52, 66], спостерігається значне збільшення значення ширини ЗЗ матеріалу.

Встановлено, що значення ширини ЗЗ (для прямих міжзонних переходів) матеріалу у плівках опромінених з інтенсивністю лазерного випромінювання I_1 та I_2 , складають $E_g = 2,33$ та $E_g = 2,04$ еВ, тоді як для непрямих переходів вони становлять $E_g = 2,16$ та $E_g = 1,67$ еВ, відповідно (рис. 5.6 б, в). Враховуючи багатофазний склад зразків (див. результати фазового складу розділ 4.2.1), опромінених з інтенсивністю I_1 та I_2 , важко однозначно пов'язати одержані значення E_g з однією із фаз (SnS , SnS_2 або Sn_2S_3), що виявляється у зразку.

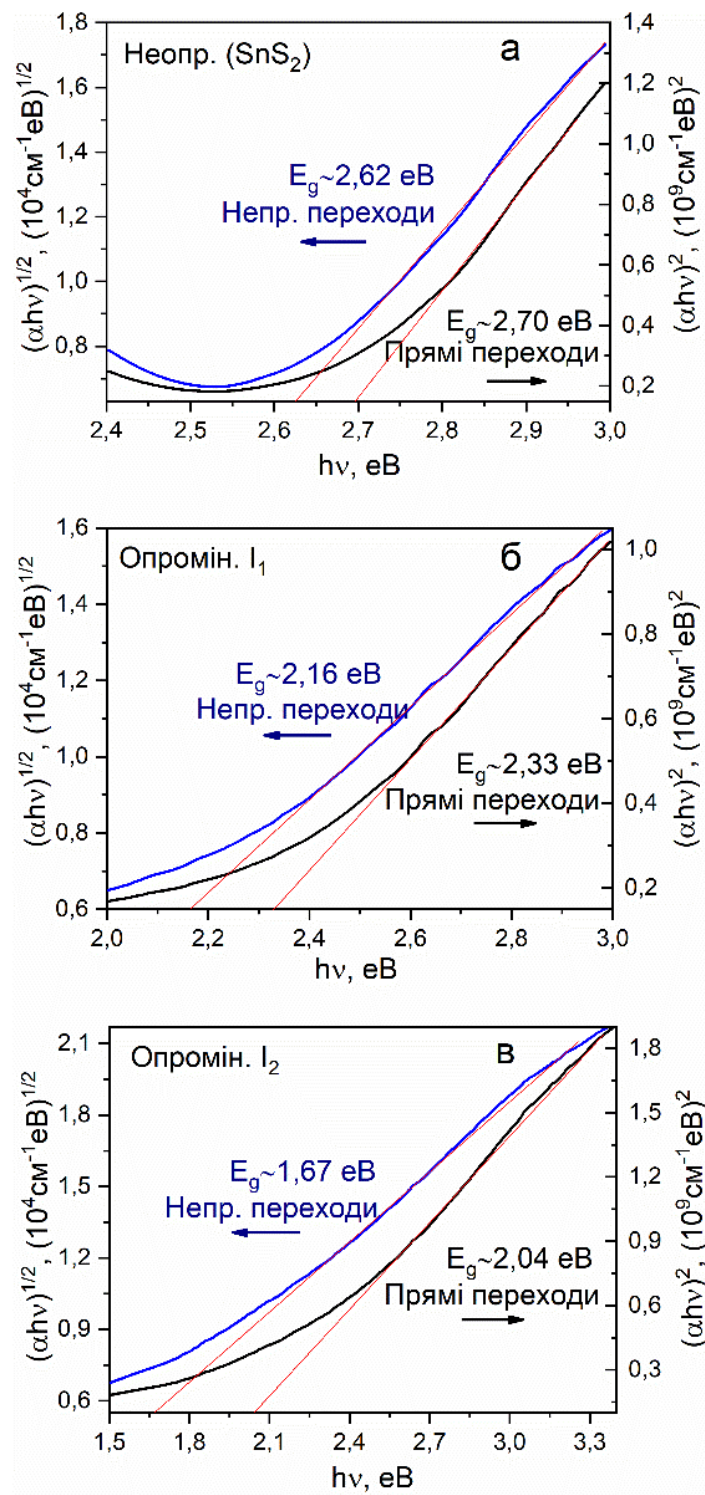


Рис. 5.6. Визначення ширини ЗЗ матеріалу плівок Sn_xS_y : неопромінений зразок (SnS_2) (а); зразок опромінений з інтенсивністю I_1 (б) та з інтенсивністю I_2 (в)

Проте, зменшення оптичної ширини ЗЗ матеріалу зі збільшенням інтенсивності лазерного опромінення є очевидним. Це пов'язано з випаровуванням сірки з вихідної плівки SnS_2 (згідно результатів хімічного складу, розділ 3.3.2, таблиця 3.4) та утворенням фаз Sn_2S_3 і SnS (згідно результатів фазового складу, розділ 4.2.1) після лазерного опромінення.

5.2.2. Термічний вакуумний відпал плівок SnS_2

Як показано вище (розділ 5.2.1, рис. 5.5 а), струмопровідний шар ІТО суттєво впливає на вигляд спектрів оптичного пропускання плівок SnS_2 . Для того, щоб уникнути такого впливу та одержати більш точні значення ширини ЗЗ матеріалу, були досліджені зразки, нанесені на підкладки зі скла.

На рис. 5.7 наведені спектри оптичного відбивання (рис. 5.8 а) та пропускання (рис. 5.8 б) для невідпаленого зразка SnS_2 і термічно відпаленого за 773 К протягом 90 хв. плівки. (D773-90). На спектрах фіксуються ділянки одночасно з високим поглинанням та високим коефіцієнтом пропускання. Зі спектрів пропускання та відбивання (рис. 5.4 а, б) добре видно, що відпалювання зразка приводить до значного зміщення положення краю поглинання. Це свідчить про зміну оптичної ширини ЗЗ матеріалу після відпалювання.

Спектри оптичного поглинання від невідпаленої плівки (SnS_2) і зразка D773-90 представлені на рис. 5.8 а. Невідпалений зразок демонструє досить великий коефіцієнт поглинання, який лежить в діапазоні $\alpha = 10^3\text{--}10^5 \text{ см}^{-1}$ для видимої ділянки спектру. Слід зазначити, що подібні значення α були одержані в роботах [55, 85] для плівок SnS_2 , нанесених методами хімічного осадження та спреї-піролізу. Аналіз спектрів свідчить, що після відпалювання зразка SnS_2 (D773-90), спостерігається збільшення його коефіцієнту поглинання до $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ для енергій більших $h\nu > 1,4 \text{ еВ}$. Таке значення α вказує на перспективність застосування матеріалу в якості поглинального шару в тонкоплівкових СЕ.

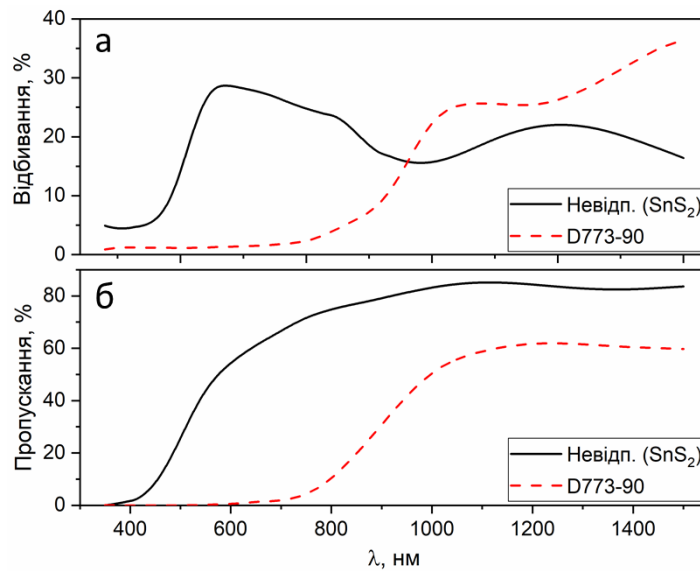


Рис. 5.7. Спектри оптичного відбивання (а) та пропускання (б) від невідпаленого зразка SnS₂ та зразка D773-90.

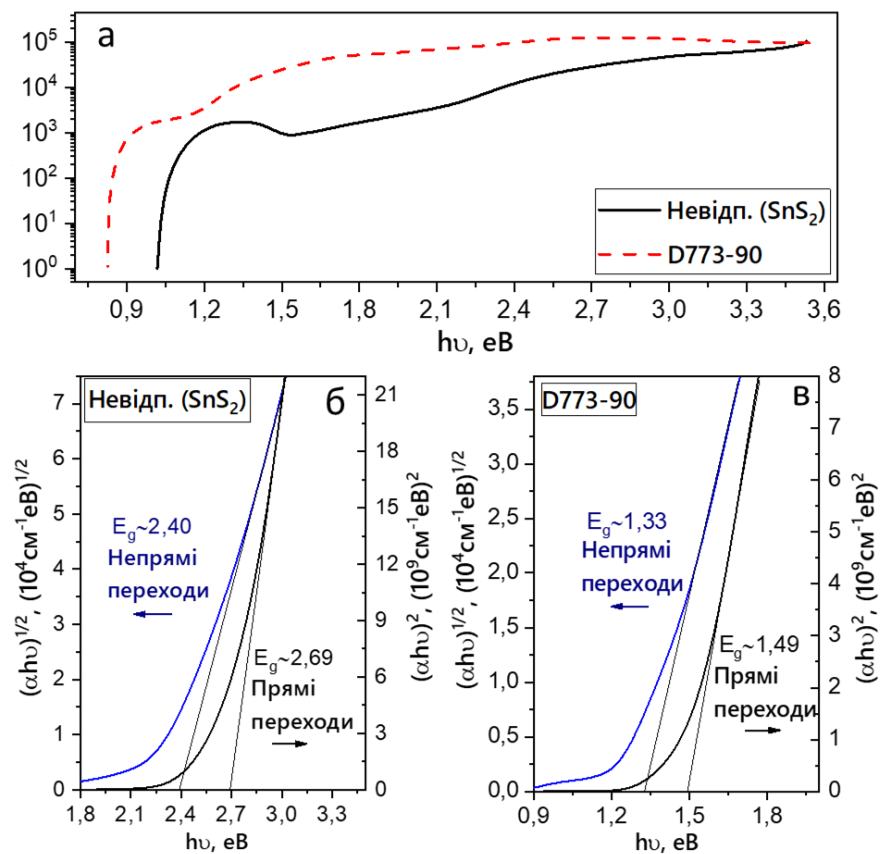


Рис. 5.8 Коефіцієнт поглинання α (а) та залежність $(\alpha h\nu)^n$ від енергії фотона ($h\nu$): невідпалений зразок (SnS₂) (б) та зразок D773-90 (в)

Для порівняння, у роботі [81] було наведене дещо менше значення коефіцієнту α , яке складає $\alpha = 10^3\text{--}10^4 \text{ см}^{-1}$ для видимого діапазону довжин хвиль. Проте, для плівок SnS, вирощених методом атомного осадження шарів [4], авторами був одержаний дещо більший ніж наш коефіцієнт поглинання, $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$.

Відомо, що неупорядкована кристалічна структура полікристалічних плівок Sn_xS_y , ускладнює визначення оптичної ширини ЗЗ матеріалу. Так, наприклад, в роботах [4, 67, 76, 78, 93-95] показано, що ширина ЗЗ сполуки Sn_xS_y в значній мірі залежить від фізико-технологічних режимів одержання та товщини плівок. Це може бути пояснено ефектом кристалічності (збільшення розміру кристалітів) [95, 96], зміною орієнтації кристалу [97] та кристалографічних осей росту в матеріалі за рахунок сильної анізотропії оптичних властивостей у Sn_xS_y [50, 51]. Однак, в ряді досліджень було повідомлено, що такий ефект може бути пов'язаний з можливістю існування в матеріалі як прямих [4, 78] так і не прямих [42] міжзонних переходів.

В даній дисертаційній роботі було оцінено ширину ЗЗ матеріалу виходячи з існування прямих та непрямих переходів (серії D). Так на рис. 5.8 б, в наведені результати оцінки положення краю зони поглинання для невідпаленого зразку (SnS_2) та зразку D773-90. Як видно з рис. 5.9 б, матеріал невідпаленої плівки (SnS_2) має наступні значення ширини ЗЗ: для непрямих міжзонних переходів – $E_g = 2,4 \text{ еВ}$; для прямих міжзонних переходів – $E_g = 2,69 \text{ еВ}$. Ці значення добре узгоджуються з теоретичними [39] та експериментальними результатами одержаними для тонких плівок SnS_2 [56, 67]. Проте, ці значення є дещо вищими ніж наведені у роботі [8] для монокристалів SnS_2 .

Показано, що зразок D773-90 (рис. 5.8 в) демонструє значення ширини ЗЗ для непрямих переходів яке дорівнює – $E_g = 1,33 \text{ еВ}$ та для прямих переходів $E_g = 1,49 \text{ еВ}$. Ці значення є дещо більшими за величину ЗЗ одержану для монокристалу SnS [8, 38]. Проте, у роботі [95], для плівок SnS, нанесених методом термічного випаровування, було одержано аналогічне значення

ширини 33 ($E_g = 1,5$ eV). Однією з можливих причин дещо збільшених значень ширини 33 , плівок Sn_xS_y одержаних в даній роботі (невідпалений зразок SnS_2 та D773-90), є квантовий розмірний ефект, обумовлений малою товщиною пластинчастих кристалітів (менше 20 нм), розташованих у перехідному шарі біля підкладки (див. розділ 3, рис. 3.6 в) [161, 162].

5.3 Гетероперехідні фоточутливі структури на основі плівок Sn_xS_y : результати експерименту та числового моделювання [109, 113]

5.3.1 Морфологія поверхні, структурні та електрофізичні властивості гетероструктур типу «Superstrate»

5.3.1.1. Фоточутливі гетероперехідні структури на основі плівок сульфїду олова, одержаних методом КЗО з вихідної шихти SnS

Для формування гетеропереходу ITO/CdS/SnS, на скляну підкладку зі струмопровідним шаром ITO та попередньо нанесеною плівкою CdS, був одержаний шар сульфїду олова за температури підкладки $T_s = 623$ К. В якості вихідного матеріалу використовувалась стехіометрична шихта SnS. Після цього на поверхню SnS, методом відкритого термічного випаровування у вакуумі, наносились струмознімальні олов'яні контакти. Вибір Sn в якості металевого контакту обумовлений тим, що він є омічним до SnS.

На рис. 5.9 наведені мікрознімки морфології поверхні плівки SnS (а) та сколу гетереструктури ITO/CdS/SnS (б). Як видно з рисунка, плівка SnS складається з кристалітів, які мають форму пластин. Середня довжина та товщина таких пластин складає $d_l = 300$ нм та $d_w = 20$ нм, відповідно.

Аналіз знімків сколу гетеросистеми ITO/CdS/SnS (рис. 5.9 б) дозволив оцінити товщину одержаних шарів та визначити їх механізм росту. Одержана гетероструктура містить струмопровідний прозорий шар ITO товщиною 70 нм, віконний шар CdS з $d = 550$ нм та поглинальний шар SnS – $d = 450$ нм.

Було встановлено, що ріст плівок CdS та SnS відбувається за стовбчастим механізмом, тобто вони мають структуру, що традиційно використовується для створення високоефективних СЕ. Незважаючи на малу товщину плівки SnS, через її високий коефіцієнт поглинання $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ [4], 500 нм такого шару достатньо для забезпечення поглинання більшої частини падаючого сонячного випромінювання. Для порівняння, СЕ з рекордною ефективністю 4,4 %, містив плівку SnS яка також мала товщину $d = 500 \text{ нм}$ [2]. Слід відмітити, що одержані шари не містять чітко виражених пор та тріщин, присутність яких негативно впливає на електрофізичні характеристики ФЕП.

Для того щоб позбутися невірної тлумачення фазового складу матеріалів, що входять до сполуки структури ITO/CdS/SnS/Sn, що може бути обумовлено перекриванням піків від різних сполук (ITO, SnS, CdS, Sn) на дифрактограмах, вимірювання зразків було проведено поетапно, а саме:

- 1) проведення рентгеноструктурних досліджень від струмопровідного шару ITO;
- 2) дослідження структури ITO/CdS;
- 3) проведення вимірювання структури ITO/CdS/SnS.

Аналіз рентгенограм від шару ITO (рис. 5.10 а) дозволив виявити відбивання від кристалографічних площин (222), (400) й (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. 5.10 б) фіксуються інтенсивні піки (002), (004), (105) та піки (100), (103), (112) з дещо меншою інтенсивністю, положення яких добре узгоджується з еталоном сполуки CdS, яка має гексагональну структуру (вюрцит) (PDF-2 картка № 00-041-1049). Додаткових піків від площин кубічної фази сфалериту сполуки сульфід кадмію, яка також може утворюватись у плівках [163], виявлено не було.

Дифрактограми від гетероструктури ITO/CdS/SnS наведені на рис. 5.10 в. Як і очікувалось, наряду з піками від сполуки ITO та CdS, на спектрах також спостерігаються відбивання від кристалографічних площин

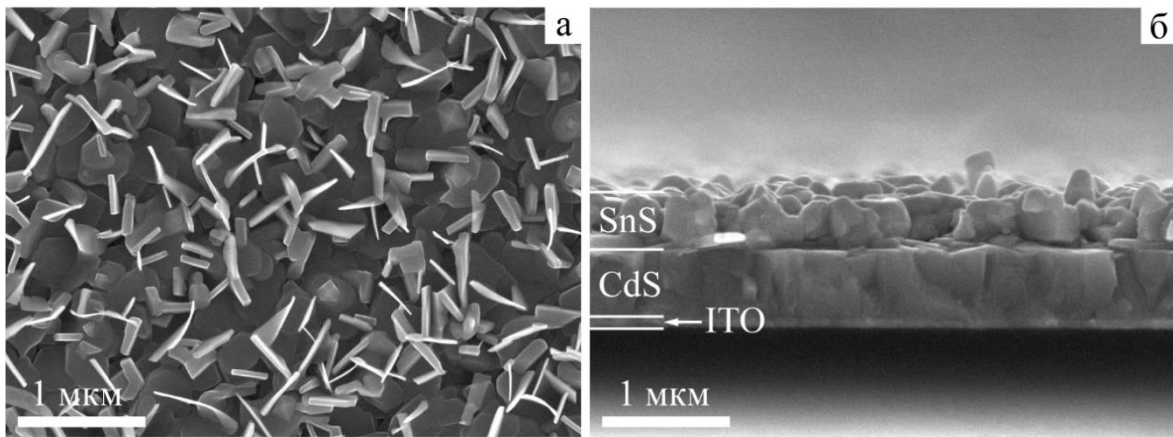


Рис. 5.9. Електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні (шар SnS) (а) та фрактограми ФЕП зі структурою ITO/CdS/SnS (б)

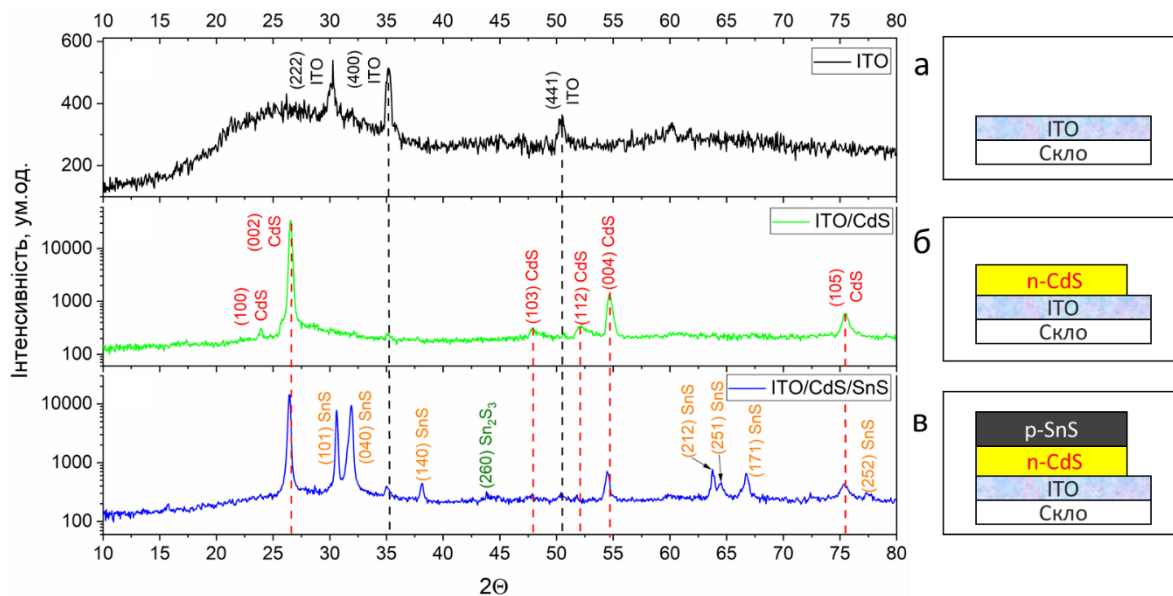


Рис. 5.10. Дифрактограми від шарів гетероструктури ITO/CdS/SnS, де шар SnS одержаний з вихідної шихти сульфїду олова методом КЗО: ITO (а), ITO/CdS (б) та ITO/CdS/SnS (в)

(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 Sn₂S₃ (PDF-2 картка № 00-030-1379).

Для дослідження фазового складу одержаної гетероструктури, був проведений раманівський аналіз поглинального та буферного шарів. Як показано у розділі 4, даний метод є гарним доповненням до рентгеноструктурних досліджень бінарної системи Sn_xS_y, у випадку коли зразок має додаткові вторинні фази.

На рис. 5.11 представлені раманівські спектри від плівок CdS та SnS. На спектрах від шару CdS (рис. 5.11 а) спостерігається чіткий інтенсивний пік на частоті 301 см⁻¹ який відповідає поздовжній (LO) оптичній моді фононних коливань 1LO. Також на частоті 603,2 см⁻¹, фіксується його фононне повторення 2LO [164]. Згідно роботи [165], частоти кубічної фази матеріалу співпадають з частотами гексагональної фази сполуки CdS, і тому раманівська спектроскопія не може бути використана для одержання інформації про тип кристалічної структури зразків.

На раманівських спектрах від плівки SnS спостерігаються піки з частотами 92,8; 185,6; 221,6; та 288,6 см⁻¹, які відповідають моді A_g сполуки SnS. Наряду з цим, було зафіксовано моду B_{2g} сполуки SnS на частоті 158 см⁻¹. Також був виявлений пік слабкої інтенсивності на частоті 307,8 см⁻¹ якій відповідає моді фононних коливань A_g сполуки Sn₂S₃.

За результатами рентгеноструктурного та раманівського аналізу досліджених зразків можна зробити висновок, що одержаний шар CdS є однофазним та має гексагональну структуру вюрциту в той час як плівка SnS є переважно однофазною та містить орторомбічну фазу SnS з невеликою кількістю вторинної фази Sn₂S₃.

На рис. 5.12 наведено темнову та світлову ВАХ гетеропереходу ITO/CdS/SnS. Як видно з рисунку, темнова ВАХ має типовий діодний вигляд.

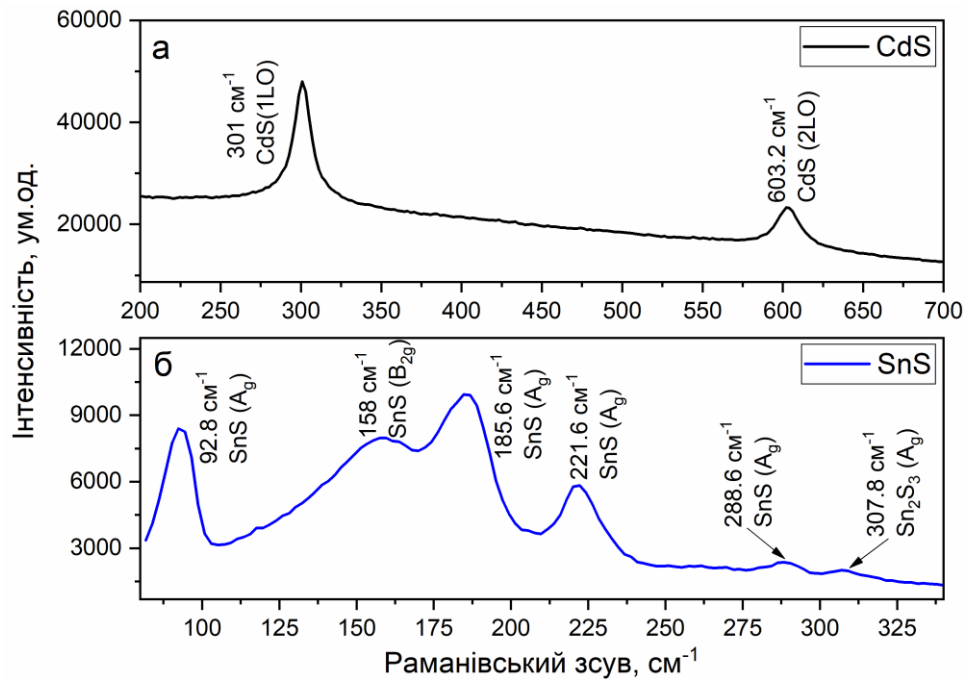


Рис. 5.11. Раманівські спектри від шарів гетероструктури ITO/CdS/SnS, де шар SnS одержаний з вихідної шихти сульфїду олова: CdS (а) та SnS (б)

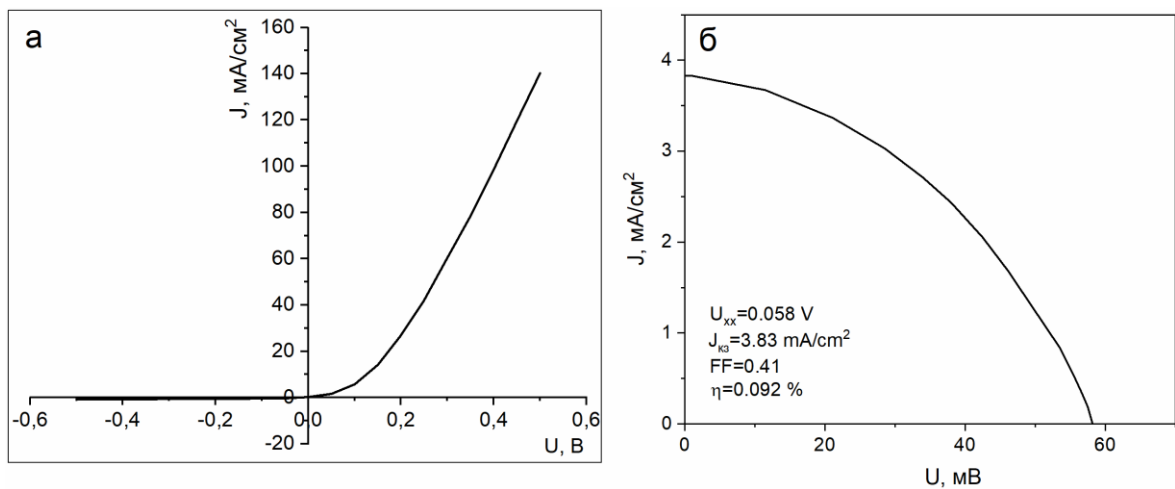


Рис. 5.12. Темнова (а) та світлова (б) (AM1,5G) ВАХ гетероструктури ITO/CdS/SnS, де шар SnS одержаний з вихідної шихти сульфїду олова

Коефіцієнт випрямлення струму структурою при напрузі – 0,5 В – (+ 0,5) В становить 200. При освітлені AM1,5G, гетероструктура ІТО/CdS/SnS демонструє невеликий фотовольтаїчний ефект. Зі світлової ВАХ (рис. 5.12 б) були визначені основні характеристики відповідного СЕ які мають значення: напруга холостого ходу $U_{xx} = 0,058$ В, густина струму короткого замикання $J_{кз} = 3,38$ мА/см², фактор заповнення $FF = 41$ % та ефективність перетворення сонячної енергії $\eta = 0,092$ %. Ці параметри значно менші ніж наведені у роботі [2] для СЕ на основі SnS з рекордними характеристиками. Низьке значення U_{xx} може бути пояснено неузгодженістю енергетичних зонних діаграм поглинаючого шару SnS та буферного шару CdS [166]. Мала густина струму 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 структури, власних точкових дефектах поглинаючого шару і на його інтерфейсах [1, 2] та дещо більшою за традиційну ($d_{cds} \sim 50$ нм) товщиною буферного шару CdS, який був використаний у даному СЕ ($d_{cds} \sim 550$ нм).

5.3.1.2. Фоточутливі гетероперехідні структури на основі трансформованих плівок SnS, одержаних методом термічного відпалу шарів SnS₂

Для оцінки придатності трансформованих плівок SnS (плівки одержані в наслідок термічно-індукованого фазового переходу SnS₂ → SnS) для використання їх у СЕ, нами були одержані гетероструктури *n*-CdS/*p*-SnS, які в результаті показали фотоелектричний ефект. Одержання такої гетероструктури проводилось наступним чином: на струмопровідний шар ІТО, методом КЗО, було нанесено віконний шар CdS, потім на цей шар була осаджена плівка SnS₂. У подальшому, багатошарову структуру ІТО/CdS/SnS₂ було термічно відпалено у вакуумній камері за $T_a = 773$ К протягом $t_a = 30$ хв. На закінчення, на сформовану гетероструктуру наносились металеві

струмознімальні майданчики з олова. Електронно мікроскопічні знімки морфології поверхні та фрактограма сколу такого ФЕП наведені на рис. 5.13.

Встановлено, що плівка SnS має пористу кристалічну структуру (рис. 5.13 а), схожу до тої, що наведена в розділі 3. Це пов'язано з випаровуванням сірки у процесі термічного вакуумного відпалювання гетероструктури ITO/CdS/SnS₂. Фактографічні дослідження показали, що товщина шарів ITO, CdS та SnS у ФЕП становить $d_{ITO} \sim 150$ нм, $d_{CdS} \sim 750$ нм та $d_{SnS} \sim 500$ нм, відповідно.

Темнова та світлова (виміряна при стандартних умовах освітлення AM1,5G) ВАХ СЕ, наведена на рис. 5.14.

Встановлено, що темнова ВАХ гетероструктури *n*-CdS/*p*-SnS демонструє типову діодну залежність (рис. 5.14 а). Її подальший аналіз показав, що коефіцієнт випрямлення струму, який був розрахований як відношення прямих та зворотніх струмів при 0,5 В, становить 50.

При освітленні одержаного приладу, спостерігався невеликий фотовольтаїчний ефект, при цьому напруга холостого ходу дорівнювала $U_{xx} = 0,35$ В, густина струму короткого замикання $J_{кз} = 34,08$ мкА/см² та фактор заповнення $FF = 0,42$ (рис. 5.14 (б)). Майже аналогічне значення напруги холостого ходу ($U_{xx} = 0,37$ В) було одержано авторами роботи [2] для ФЕП з рекордною ефективністю на основі плівок сульфїду олова. Слід зазначити, що значення густини струму короткого замикання в одержаній структурі є дуже низьким, та є основною причиною малої ефективності ($\eta = 0,005$ %) приладу. Це можна пояснити наявністю об'ємної рекомбінації в шарі SnS та присутністю пасток на межах зерен [1, 166, 167], а також невеликій кількості вторинної фази SnS₂, яка могла залишитись у плівці SnS після відпалювання структури ITO/CdS/SnS₂. На закінчення, пориста структура шару поглинача, також може негативно впливати на значення $J_{кз}$ через великий послідовний опір (R_s) приладу [168]. Однак, слід зазначити, що відомі роботи в яких продемонстровано перспективу використання саме пористих поглинаючих шарів у СЕ. Так наприклад, у роботах [169, 170] було показано,

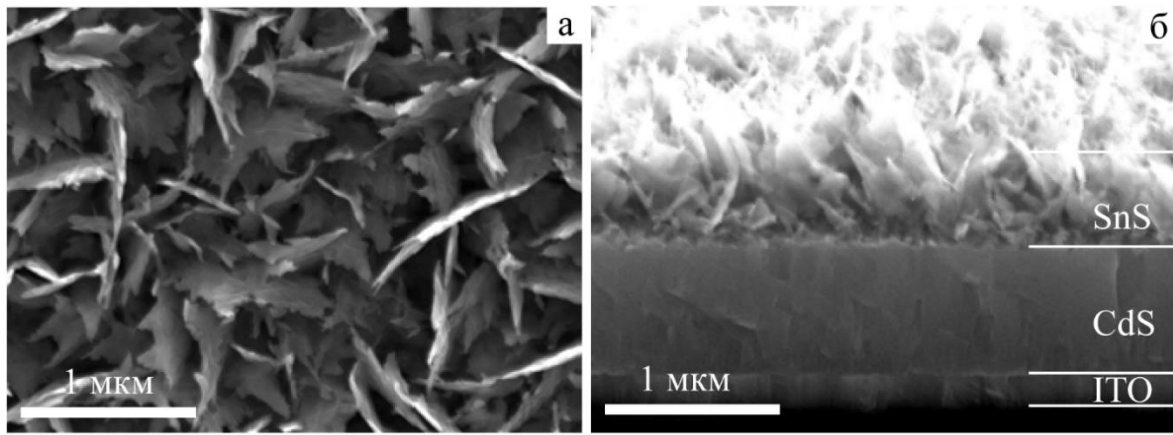


Рис. 5.13. Електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні (шар SnS) (а) та фрактограма сколу ФЕП з конструкцією ITO/CdS/SnS (б) на основі трансформованої плівки SnS, одержаної методом термічного відпалювання SnS₂

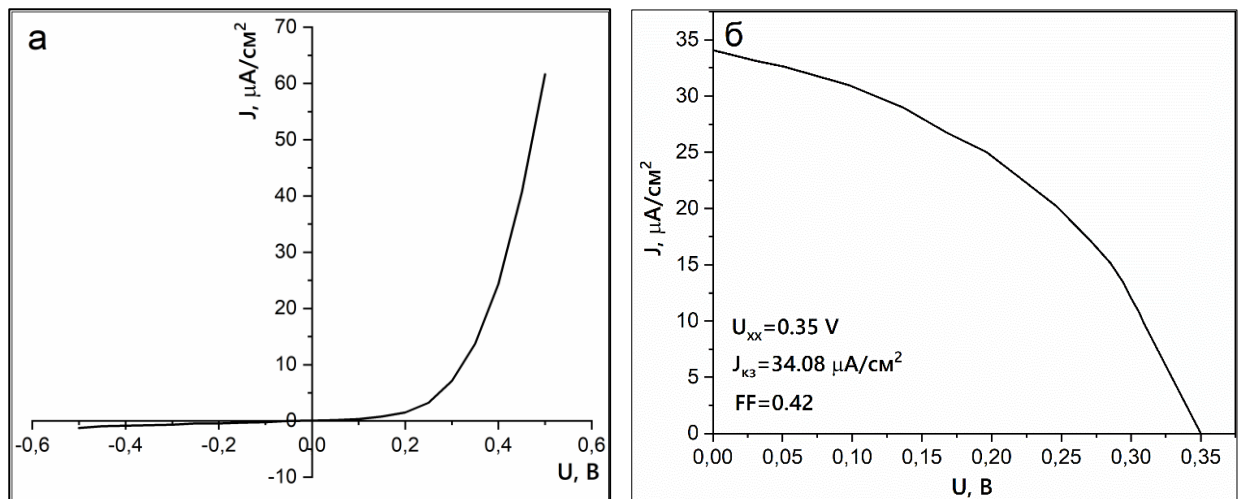


Рис. 5.14. Темнова (а) та світлова (б) ВАХ ФЕП із конструкцією ITO/CdS/SnS (параметри СЕ на вставці), на основі трансформованої плівки SnS, одержаної методом термічного відпалювання SnS₂

що використання бінарної структури з поглинальних шарів, в якій зкомбіновані пористий та не пористий шари CZTS або CIGS, сприяє покращеному збиранню згенерованих світлом носіїв заряду, а отже, і збільшенню ефективності ФЕП на їх основі. В іншій роботі [171] було встановлено, що внаслідок сильного ефекту захоплення світла в поглинальному шарі CZTS, за рахунок його пористої структури, густина струму короткого замикання була підвищена на 22 %. Таким чином, ми вважаємо, що застосування пористого шару SnS, отриманого методом, який запропонований в даній дисертаційній роботі, в деяких випадках може бути корисним для розробки СЕ на основі плівок сульфиду олова.

5.3.2. Електрофізичні властивості гетероперехідних структур типу «Substrate» та результати числового моделювання їх характеристик

Як впливає з аналізу результатів морфології поверхні (розділ 3) та фазового складу (розділ 4) зразків серії С, плівки одержані за $T_s = 723$ К є однофазними з високою якістю кристалічної структури та складаються з відносно великих зерен. Як результат вони можуть бути перспективними для застосування в якості поглинаючих шарів в тонкоплівкових СЕ. Щоб переконатися в цьому, ми виготовили серію гетероперехідних СЕ на основі плівок SnS, які були нанесені за $T_s = 723$ К на скляні підкладки покриті струмопровідним шаром з Ti та Mo. Зразки були виготовлені згідно стандартної архітектури CIGS ФЕП та мали конструкцію Mo(Ti)/SnS/CdS/i- ZnO/ZnO:Al, де нижні контакти з титану та молібдену були використані для оцінки їх впливу на основні параметри СЕ.

Встановлено, що обидва прилади демонструють фотовольтаїчний ефект. Параметри СЕ представлені у вигляді «Box Plot» діаграми, яка наведена на рис. 5.15. Значення основних характеристик приладів розраховані із світлових ВАХ, де кожна з точок, яка зображена на діаграмі, відповідає окремому ФЕП.

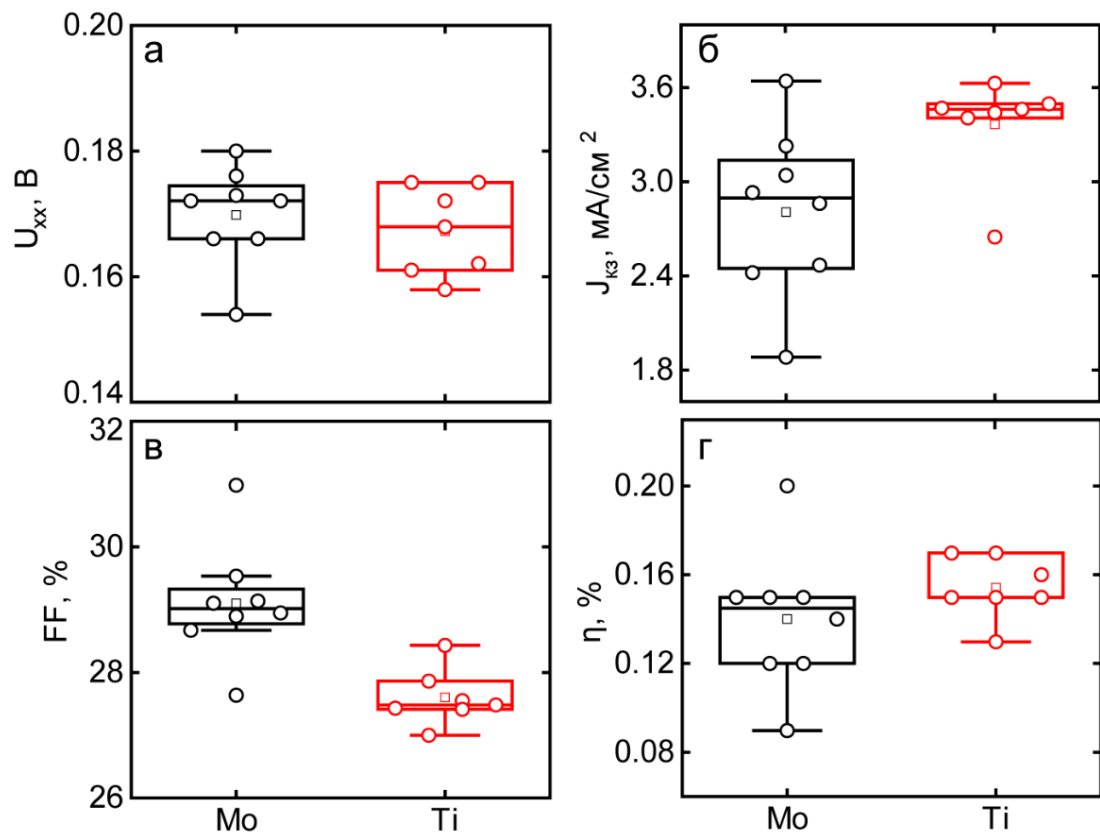


Рис. 5.15. «Box Plot» діаграма основних характеристик СЕ виготовлених за конструкцією «Substrate» з різними тильними контактами (Ті та Мо): напруга холостого ходу (а), густина струму короткого замикання (б), фактор заповнення (в) та ефективність СЕ (г)

Згідно до принципів узгодження зонних діаграм метал-напівпровідник [172], найбільш оптимальним контактом до SnS є титан, оскільки він повинен сприяти зменшенню втрати контактної напруги ФЕП, порівняно із приладом, який використовує неоптимальний контакт з молібдену. Наш експеримент (рис. 5.15) не виявив різниці у середньому значенні напруги холостого ходу ($U_{xx} = 0,17$ В) для зразків з різними струмознімальними контактами, однак для СЕ одержаного на Ті, середнє значення густини струму короткого замикання ($J_{кз} = 3,4$ мА/см²) є дещо вищим, ніж для приладу який виготовлений на Мо ($J_{кз} = 2,8$ мА/см²). Ми припускаємо, що цей ефект може бути більш вираженим, якщо прилади будуть мати кращі характеристики СЕ.

Середнє значення фактору заповнення для обох зразків є досить низьким ($FF = 29\%$ і $FF = 28\%$ для приладу одержаного Мо та Ті, відповідно), що напевно викликано низьким паралельним (R_{sh}) та великим послідовним (R_s) опорамі. Аналіз літературних даних показав [71, 77, 173, 174], що відносно низьке значення R_{sh} і високе R_s є типовою проблемою для СЕ на основі плівок SnS з ефективністю $\eta < 0,5\%$.

Встановлено, що найбільше середнє значення ефективності демонструє зразок одержаний на Ті, для якого $\eta = 0,15\%$. Це значення на порядок нижче за значення ефективності приладу, яке наведено у роботі [84], для СЕ з аналогічною архітектурою. Ми припускаємо, що можливою причиною такої великої різниці у значеннях ККД, може бути більший розмір кубподібних зерен у плівках SnS авторів [84] на відміну від дрібніших пластинчастих кристалітів (розділ 3), які спостерігаються у плівках одержаних у даній дисертаційній роботі. Таке припущення також підтверджується експериментальними результатами отриманими у роботі [2], де збільшення розміру зерен, у шарах сульфїду олова, приводить до зменшеного числа меж зерен та значно зменшує швидкість рекомбінаційних процесів у ФЕП. З іншого боку, аналіз оглядових робіт по СЕ на основі шарів SnS свідчить, що переважна більшість виготовлених приладів на основі гетероструктури n -CdS/ p -SnS мають ефективність нижчу $\eta < 0,5\%$ [1, 57]. До того ж,

ефективність ФЕП з архітектурою «Substrate» є більшою за прилади з конфігурацією «Superstrate», які представлені у цій дисертаційній роботі.

Попереднє пояснення низької ефективності СЕ, на основі плівок сульфїду олова, полягає в наявності різних типів дефектів у поглинальному шарі SnS [175, 176] та високій густині пасток на гетеромежі CdS/SnS [174], що в свою чергу призводить до короткого часу життя неосновних носіїв заряду (τ) в матеріалі і високій швидкості їх рекомбінації на інтерфейсі, відповідно. Щоб перевірити цю гіпотезу, та оцінити вплив вищезазначених «обмежуючих» факторів на ефективність СЕ, ми використали можливості програмного забезпечення SCAPS-1D та провели числове моделювання фізичних процесів у СЕ.

Для того щоб одержати більш реалістичні результати моделювання, ми скористались моделлю, яка була раніше розроблена в Масачусетському технологічному інституті для СЕ на основі гетероструктури $n\text{-Zn(O,S)}/p\text{-SnS}$ [105]. У цій моделі, більшість параметрів були одержані безпосередньо з експериментальних вимірювань для однофазних плівок SnS, одержаних методами атомного нанесення шарів та термічним вакуумним випаровуванням. Для проведення моделювання, ми залишили більшість параметрів без змін, за виключенням товщини шару SnS, яка була нами визначена з експерименту, та концентрації дефектів у шарі поглинача і на інтерфейсі $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ (для відтворення результатів експерименту). Характеристики буферного шару CdS та віконного бішару ZnO/ZnO:Al нами були взяті з довідникових даних, наведених у роботі [141]. Також, було враховано поглинання світла у плівці SnS, шляхом включення залежності коефіцієнту поглинання від довжини хвилі, яка наведена в роботі [5]. Дані про поглинання у інших шарів були взяті з вихідних файлів програми SCAPS.

В даній дисертаційній роботі було розроблено теоретичну модель, яка:

1. Відтворює результати експерименту (теоретично відтворена світлова ВАХ для зразка з Мо контактом).
2. Демонструє вплив часу життя неосновних носіїв заряду у шарі SnS на параметри СЕ.

3. Показує вплив швидкості рекомбінації на гетеромежі CdS/SnS на параметри CE.

На першій стадії, ми одержали відповідність результатів числового моделювання (теорії) та експериментальних даних (рис. 5.16 а). Ця процедура була проведена шляхом підбору таких характеристик як час життя неосновних носіїв заряду в SnS та швидкість рекомбінації на гетеромежі n -CdS/ p -SnS. Значення τ було одержане за співпаданням значень J_{kz} на теоретичній та експериментальній ВАХ. Встановлено, що час життя неосновних носіїв заряду для плівки SnS складає $\tau = 1$ пс. В той же час, швидкість рекомбінації була визначена шляхом підбору значень U_{xx} , звідки було з'ясовано, що виготовлений нами прилад має $S = 10^4$ см/с. Аналогічна процедура відтворення експериментальних результатів була запропонована авторами [105, 177] для моделювання характеристик CE на основі плівок SnS та CIGS з використанням програмного забезпечення SCAPS.

Можна припустити, що досить низьке значення часу життя неосновних носіїв заряду ($\tau = 1$ пс) у реальному зразку SnS, який використаний для створення CE в даній роботі, може бути справедливим, оскільки прилади на основі плівок сульфїду олова з рекордною ефективністю $\eta > 3\%$, демонструють значення часу життя неосновних носіїв всього $\tau = 10\text{--}70$ пс [175]. Типове значення швидкості рекомбінації на гетеромежі поглинач/буфер, для CE на основі плівок CIGS, звичайно складає $10^3\text{--}10^4$ см/с [178], що також добре узгоджується з результатами нашого моделювання ($S = 10^4$ см/с). У подальшому, ми покращили модель врахувавши паралельний ($R_{sh} = 80$ Ом/см²) та послідовний ($R_s = 25$ Ом/см²) опір приладу, що тим самим допомогло зменшити FF , до значення отриманого з експерименту.

Для подальшого аналізу шляхів підвищення ККД приладів проводились такі дослідження: час життя неосновних носіїв заряду в SnS варіювався від $\tau = 1$ пс до $\tau = 1$ нс (рис. 5.15 б), в той час як ефект від існування опорів R_{sh} і R_s , який в основному впливає на значення фактору заповнення, не враховувався.

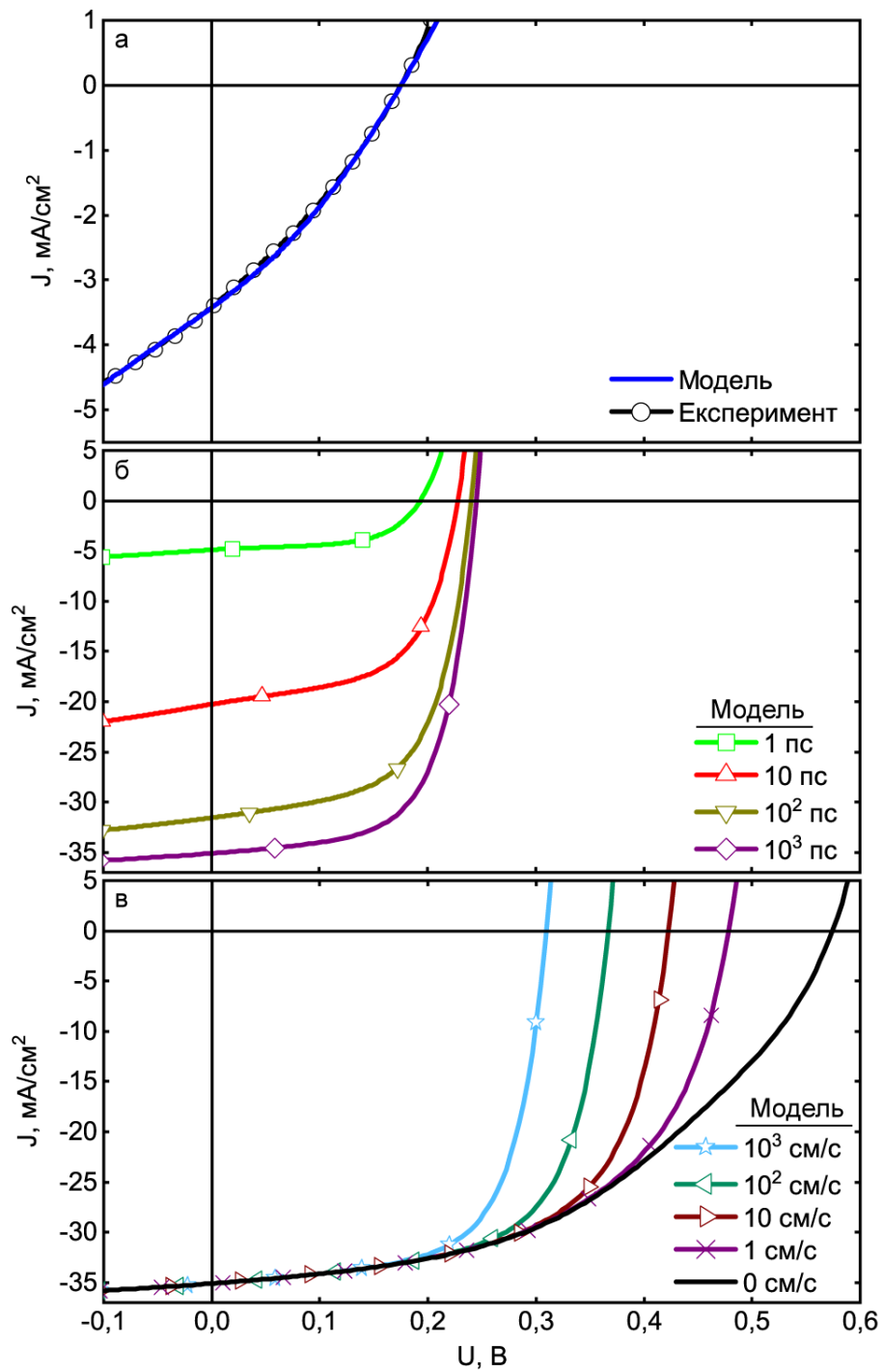


Рис. 5.16 Експериментальна та теоретичні світлові ВАХ: зразок з нижнім Мо контактом (експеримент) та теоретично відтворена ВАХ (модель) (а), ефект впливу часу життя неосновних носіїв заряду в SnS (модель) (б), ефект від швидкості рекомбінації на гетеромежі CdS/SnS (модель) (в)

Встановлено, що збільшення часу життя неосновних носіїв заряду у SnS від $\tau = 1$ пс до $\tau = 1$ нс, приводить до значного збільшення густини струму короткого замикання СЕ з $J_{кз} = 4,9$ до $J_{кз} = 35,1$ мА/см². При цьому значення U_{xx} та FF також дещо зростають, але не так драматично як $J_{кз}$ (таблиця 5.2). Так, напруга холостого ходу збільшується від $U_{xx} = 0,19$ до $U_{xx} = 0,24$ В, в той час як фактор заповнення зростає від $FF = 58$ до $FF = 64$ %.

У підсумку, СЕ зі збільшеним часом життя неосновних носіїв заряду в матеріалі ($\tau = 1$ нс), має теоретичну ефективність перетворення сонячної енергії, що складає $\eta = 5,5$ %. Аналогічне значення τ , звичайно мають СЕ на основі плівок CdTe, CZTS та CIGS ($\tau = 1$ нс) з ефективністю $\eta > 10$ % [175].

Також, нами було виконано моделювання основних характеристик СЕ зі значеннями часу життя носіїв заряду $\tau > 1$ нс, але, це не привело до значного покращення параметрів ФЕП, тому ці результати представлені не були.

Для подальшого прогнозування потенціалу СЕ на основі плівок SnS, ми зменшували значення швидкості поверхневої рекомбінації носіїв на гетеромежі *n*-CdS/*p*-SnS від $S = 10^4$ см/с до $S = 0$ см/с, в той час як значення τ залишалось фіксованим ($\tau = 1$ нс). Високе значення швидкості рекомбінації на гетеромежі буфер/поглинач, головним чином обумовлена неузгодженістю кристалічних ґраток матеріалів та великим зміщенням зон провідності на зонній діаграмі цих матеріалів. Разом з тим, у роботах [179-181] було показано,

Таблиця 5.2

Параметри СЕ (експеримент та модель)

		U_{xx} , В	$J_{кз}$, мА/см ²	FF, %	η , %
Експеримент		0,17	3,4	29	0,18
Моделювання					
Початкова модель		0,17	3,4	31	0,19
τ , пс	1	0,19	4,9	58	0,55
	10	0,23	20,3	58	2,68
	100	0,24	31,6	61	4,63
	1000	0,24	35,1	64	5,51
S , см/с	10^3	0,31	35,1	66	7,13
	10^2	0,37	35,1	64	8,29
	10	0,42	35,1	61	9,02
	1	0,48	35,1	55	9,31
	0	0,57	35,1	46	9,38

що ця швидкість рекомбінації може бути значно зменшена шляхом пасивації поверхні шару поглинача. У випадку СЕ на основі плівок сульфїду олова, пасивація поглинаючого шару була успішно виконана за допомогою осадження на його поверхню ультратонкого шару сполуки SnO_2 [2]. В результаті, це привело до зменшення рекомбінаційних втрат на фронтальному інтерфейсі буфер/поглинач приладу та в кінцевому рахунку до значного збільшення значення U_{xx} СЕ. Дійсно, наше моделювання показало, що ефективність ФЕП суттєво збільшується від $\eta = 5,5$ до $\eta = 9,4$ % за рахунок зниження швидкості рекомбінації носіїв на гетеромежі $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ (рис. 5.16 в). Таке підвищення ефективності ФЕП викликано збільшенням значення U_{xx} майже в 2 рази (з $U_{xx} = 0,31$ до $U_{xx} = 0,57$ В). При цьому значення $J_{kз}$ залишається незмінним та складає $J_{kз} = 31,5$ mA/cm^2 , тоді як фактор заповнення дещо зменшується від $FF = 66$ % до $FF = 46$ % (таблиця 5.2).

Огляд літератури [105-107], з моделювання характеристик ФЕП показав, що ефективність приладів на основі плівок SnS може бути підвищена до $\eta = 30$ % шляхом збільшення товщини шару поглинача, зменшення поверхневої рекомбінації на нижньому металевому контактї та коригування внутрішніх параметрів SnS і буферного шару. Наше моделювання показало, що зменшення кількості дефектів в шарї SnS і на гетеромежі CdS/SnS є основною задачею на шляху подолання низької ефективності СЕ.

Висновки до розділу 5

1. Із залежностей провідність-температура були визначені енергії активації ЛС в плівках SnS_2 (серія А), які складають: $E_{a1} = 0,16$ еВ; $E_{a2} = 0,25\text{--}0,26$ еВ; $E_{a3} = 0,30$ еВ; $E_{a4} = 0,35\text{--}0,37$ еВ; $E_{a5} = 0,40\text{--}0,43$ еВ; $E_{a6} = 0,55$ еВ та $E_{a7} = 0,62$ еВ при цьому у зразках А473, А623, А673 та А723 крім цього спостерігалися центри з енергією активації $E_a = 0,25\text{--}0,26$ еВ. До того ж, було виявлено тенденцію до збільшення питомої провідності зразків від $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ до $\sigma = 1,80 \cdot 10^{-4}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при збільшенні температури підкладки T_s . В той же час, методом аналізу ВАХ у режимі СОПЗ,

у плівках були виявлені глибокі ЛС з енергіями залягання: $E_{t1} = 0,35$ еВ; $E_{t2} = 0,37-0,39$ еВ; $E_{t3} = 0,42-0,44$ еВ; $E_{t4} = 0,47-0,48$, $E_{t5} = 0,50-0,52$ еВ та $E_{t6} = 0,55-0,56$ еВ. Концентрація цих ЛС лежить в інтервалі від $N_t = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³ до $3 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

2. Визначено, що оптична ширина ЗЗ матеріалу Sn_xS_y, зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пояснюється присутністю вторинних фаз (SnS та Sn₂S₃) у опромінених зразках та лазерно-індукованим фазовим переходом SnS₂ → SnS. Термічне відпалювання зразків SnS₂ приводить до значної зміни ширини ЗЗ матеріалу, а саме, для невідпаленого зразка (SnS₂) значення E_g для непрямих міжзонних переходів складає $E_g = 2,4$ еВ, тоді як зразок D773-90 демонструє ширину ЗЗ $E_g = 1,33$ еВ (для непрямих переходів). Така поведінка пояснюється термічно-індукованим фазовим переходом SnS₂ → SnS.

3. Встановлено, що напівпровідникові шари СЕ з конструкцією «Superstrate» ростуть за стовбчастим механізмом, при цьому товщина плівки сульфиду олова становить $d \sim 500$ нм. Показано, що поглинальний шар складається з пластинчастих кристалітів та має практично однофазну орторомбічну структуру SnS, в той же час буферний шар CdS є також однофазним та має гексагональну структуру (вьюрцит). Темнова ВАХ СЕ на основі гетеропереходів *n*-CdS/*p*-SnS має типовий діодний характер з коефіцієнтом випрямлення струму 200 та 50, для ГП в якому поглинач нанесений методом випаровування шихти SnS у КЗО та ГП в якому поглинач одержаний методом термічного відпалювання SnS₂, відповідно.

4. Показано, що СЕ із конструкцією «Superstrate», які сформовані на основі плівок сульфиду олова, одержаних методом випаровування вихідної шихти SnS у КЗО, демонструють фотовольтаїчний ефект з наступними характеристиками приладу: $U_{xx} = 0,058$ В, $J_{кз} = 3,38$ мА/см², $FF = 0,41$ та $\eta = 0,095$ %. В той же час ФЕП зі аналогічною структурою, але на основі трансформованих плівок SnS, одержаних методом термічного відпалювання SnS₂, має значно більше значення $U_{xx} = 0,35$ В, однак густина струму

холостого ходу у цьому випадку майже на порядок менша та становить $J_{кз} = 34,08 \text{ мкА/см}^2$.

5. Визначено, що СЕ типу «Substrate», виготовлені з різними нижніми струмознімальними контактами (Ті та Мо) мають середнє значення напруги холостого ходу $U_{xx} = 0,17 \text{ В}$, однак для ФЕП одержаного на Ті, середнє значення густини струму короткого замикання ($J_{кз} = 3,4 \text{ мА/см}^2$) є дещо вищим, ніж для пристрою який виготовлений на Мо ($J_{кз} = 2,8 \text{ мА/см}^2$). Середнє значення фактору заповнення для обох приладів складає $FF \sim 29 \%$. Як результат, середнє значення ККД для приладу виготовлено на титані є дещо вищим ніж на молібдені та становить $\eta = 0,15 \%$.

6. Моделювання фізичних процесів у СЕ дозволило виявити основні обмежуючі фактори які впливають на ефективність виготовлених приладів. Встановлено, що реальні СЕ із конструкцією «Substrate» мають достатньо низький час життя неосновних носіїв заряду у SnS, який складає $\tau = 1 \text{ пс}$. Підвищення значення τ до $\tau = 1 \text{ мс}$, яке є типовим для СЕ на основі таких поглинаючих матеріалів як CdTe, CZTS та CIGS, веде до значного підвищення струму короткого замикання приладу від $J_{кз} = 3,4$ до $J_{кз} = 35,1 \text{ мА/см}^2$. Також, нами виявлено високе значення швидкості рекомбінації на гетеромежі CdS/SnS, яке складає $S = 10^4 \text{ см/с}$. Цей параметр в основному обмежує значення напруги холостого ходу в СЕ. Зниження цієї величини сприяє збільшенню напруги холостого ходу приладів майже в 2 рази, з $U_{xx} = 0,31$ до $U_{xx} = 0,57 \text{ В}$. Таким чином, СЕ з оптимізованим часом життя неосновних носіїв заряду у поглиначі SnS ($\tau = 1 \text{ мс}$) та покращеними параметрами інтерфейсу CdS/SnS, теоретично можуть мати ефективність до $\eta \sim 10 \%$.

ВИСНОВКИ

1. У результаті дослідження морфології поверхні та хімічного складу плівок Sn_xS_y , одержаних при різних технологічних умовах, встановлено, що:

– одержані шари є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин; геометричні розміри таких кристалітів сильно залежить від температури нанесення (T_s) та товщини шару (d); хімічний склад зразків, одержаних з вихідної шихти SnS_2 , є достатньо близький до стехіометрії сполуки SnS_2 , тоді як більш тонкі шари, які нанесені при температурах нижчих $T_s = 523$ К, демонструють склад більш близький до стехіометрії сполуки Sn_2S_3 ; зразки одержані з вихідної шихти SnS , мають хімічний склад, який відповідає складу цієї сполуки;

– відпалювання зразків у вакуумі за температури вищих 773 К приводить до утворення пористої структури на поверхні та в об'ємі плівки, однак це відбувається без зміни форми та розміру кристалітів; концентрація сірки після відпалювання зменшується з 67 % до 51 %, що свідчить про термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$;

– лазерне опромінення поверхні зразків з інтенсивністю I_1 , веде до агломерації і коалесценції зерен та утворення острівців довжиною $d_l = 1$ мкм, в той час як використання більш інтенсивного лазерного випромінювання (I_2) приводить до подальшого збільшення розміру острівців ($d_l = 1-5$ мкм) та відстані між ними завдяки ефекту агломерації; концентрація олова у плівках збільшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пов'язано з випаровуванням сірки з поверхні шару Sn_xS_y та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$.

2. Дослідження фазового складу зразків дозволило встановити, що:

– зразки, які одержані з вихідної шихти SnS_2 товщиною близько $d = 1$ мкм, в основному мають гексагональну структуру SnS_2 з невеликою кількістю сполуки Sn_2S_3 , яка знаходиться у перехідному шарі біля підкладки, в той час як більш тонкі зразки товщиною близько $d = 50$ нм, головним чином

мають домінуювальну гексагональну фазу SnS_2 наряду із вторинними фазами сполук Sn_2S_3 і SnS ; зразки, що одержані з вихідної шихти SnS товщиною близько $d = 500$ нм, є практично однофазними та мають орторомбічну структуру сульфиду олова;

– термічно-індукований фазовий перехід $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ відбувається за температури відпалювання $T_a = 773$ К протягом $t_a = 90$ хв, як результат, зразок має чисту фазу SnS , без додаткових включень вторинних фаз;

– лазерне опромінення плівок SnS_2 веде до утворення вторинних фаз SnS та Sn_2S_3 у зразках, що пояснюється випаровуванням сірки та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$;

3. Вперше, шляхом аналізу залежностей провідність-температура та ВАХ у режимі СОПЗ була визначена глибина залягання E_t та концентрація N_t локалізованих станів в плівках сполуки SnS_2 , які мають значення: $E_{t1} = 0,16$ еВ, $E_{t2} = 0,25\text{--}0,26$ еВ; $E_{t3} = 0,30$ еВ; $E_{t4} = 0,35\text{--}0,44$ еВ; $E_{t5} = 0,47\text{--}0,48$, $E_{t6} = 0,50\text{--}0,52$ еВ та $E_{t7} = 0,55\text{--}0,56$ еВ, $E_{t8} = 0,62$ еВ; $N_t = 10^{14}\text{--}10^{15}$ см^{-3} .

4. З'ясовано, що оптична ширина ЗЗ матеріалу Sn_xS_y , зменшується зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, що пояснюється присутністю фаз SnS та Sn_2S_3 у опромінених зразках та лазерно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$. Термічне відпалювання зразків SnS_2 також приводить до значної зміни ширини ЗЗ матеріалу, а саме, для невідпаленого зразка (SnS_2) значення E_g для непрямих міжзонних переходів складає $E_g = 2,4$ еВ, тоді як зразок відпалений за $T_a = 773$ К протягом $t_a = 90$ хв демонструє ширину ЗЗ $E_g = 1,33$ еВ. Така поведінка пояснюється термічно-індукованим фазовим переходом $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$

5. На основі поглинальних шарів SnS , одержаних різними методами, створено прототипи СЕ із конструкцією «Superstrate» та визначені їх основні робочі характеристики. Показано, що ФЕП із конструкцією ITO/CdS/SnS/Sn мають такі характеристики: $U_{xx} = 0,058$ В, $J_{кз} = 3,38$ мА/см^2 , $FF = 0,41$ та $\eta = 0,095$ %, у випадку коли поглинальний шар одержаний методом випаровування вихідної шихти SnS ; $U_{xx} = 0,35$ В, $J_{кз} = 34,08$ мкА/см^2 , $FF = 0,42$

та $\eta = 0,005 \%$, у випадку коли поглинальний шар утворений на основі трансформованих плівок SnS, одержаних методом термічного відпалювання SnS₂. У СЕ на основі ГП $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$, який сформовано методом лазерного опромінення плівок SnS₂ з інтенсивністю I_l , фотоелектричний ефект не спостерігався, хоча темнові ВАХ показала діодний характер.

6. Вперше з'ясовано вплив тильних металевих струмознімальних контактів з Ті та Мо у СЕ із конструкцією «Substrate» на їх основні робочі характеристики. Встановлено, що прилади з контактним шаром Мо мають такі середні значення струму короткого замикання, напруги холостого ходу та фактору заповнення: $J_{кз} = 2,8 \text{ мА/см}^2$, $U_{хх} = 0,17 \text{ В}$, $FF \sim 29 \%$, відповідно. Заміна цього контакту на Ті майже не змінює $U_{хх}$ та FF (0,17 В, 28 %) ФЕП, однак сприяє підвищенню його $J_{кз}$ у 1,21 рази до $J_{кз} = 3,4 \text{ мА/см}^2$. В результаті отримано прилад з ККД $\eta = 0,15 \%$.

7. Вперше, в результаті моделювання фізичних процесів у приладах встановлені фактори, які обмежують ефективність СЕ із конструкцією «Substrate» на основі поглинальних шарів SnS: це низький час життя неосновних носіїв заряду ($\tau = 1 \text{ пс}$) та висока швидкість рекомбінації S на гетеромежі CdS/SnS ($S = 10^4 \text{ см/с}$). Показано, що підвищення значень τ до 1 нс, сприяє збільшенню струму короткого замикання приладу від $J_{кз} = 3,4$ до $J_{кз} = 35,1 \text{ мА/см}^2$ в той час як зменшення S до 0 см/с приводить до збільшення напруги холостого ходу приладів майже в 2 рази (від 0,31 до 0,57 В). Як наслідок, СЕ на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-SnS}$ з оптимізованими параметрами можуть мати ефективність до $\eta \sim 10 \%$.

ПРИМІТКИ

На закінчення автор дисертаційної роботи висловлює вдячність науковому керівнику, кандидату фізико-математичних наук В.В. Косяку за всебічну наукову та професійну підтримку протягом навчання в аспірантурі та під час проходження наукових стажувань в Ризькому технічному та Уппсальському університетах, допомогу у рецензуванні наукових робіт та наданні мотивації до їх оприлюднення у провідних міжнародних періодичних виданнях; професору, доктору фізико-математичних наук, завідувачу кафедри електроніки та комп'ютерної техніки СумДУ А. С. Опанасюку за постійні консультації в області матеріалознавства напівпровідникових сполук, допомогу в інтерпретації одержаних результатів та рецензуванні кваліфікаційної роботи; доктору філософії К. Хаглунду за надання можливості проходження стажування в Уппсальському університеті та використання сучасного обладнання для створення та тестування гетероперехідних сонячних елементів; професору А. Медвідецу за підтримку у виконанні проекту по лазерній обробці зразків SnS_2 та наданні можливості проходження стажування у Ризькому технічному університеті, консультації на етапах планування та проведення експериментальних досліджень, обговорення наукових результатів.

Понад те, автор висловлює подяку всім членам наукової групи лабораторії «Оптоелектроніки та геліоенергетики» на базі кафедри електроніки і комп'ютерної техніки СумДУ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years / J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – Vol. 26, № 7. – P. 4541–4556.
2. Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells / P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S. W. Lee [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – Vol. 4, № 15.
3. A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber / R. E. Banai, M. W. Horn, J. R. S. Brownson // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2016. – Vol. 150. – P. 112–129.
4. Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films / P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – Vol. 1, № 6. – P. 1116–1125.
5. Atomic Layer Deposition of Cubic and Orthorhombic Phase Tin Monosulfide / O. V. Bilousov, Y. Ren, T. Törndahl [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 7. – P. 2969–2978.
6. Shockley W. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells / W. Shockley, H. J. Queisser // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Vol. 32, № 3. – P. 510–519.
7. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Metal Oxide Hybrids for Gas Sensing / E. Lee, Y. S. Yoon, D.-J. Kim // *ACS Sensors*. – 2018. – Vol. 3, № 10. – P. 2045–2060.
8. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂ / L. A. Burton, D. Colombara, R. D. Abellon [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25, № 24. – P. 4908–4916.
9. Optical Parameters of Chemically Deposited Tin Disulphide / A. K. Abass, H. A. Jassim, K. J. Majeid [et al.] // *Physica Status Solidi (a)*. – 1985. – Vol. 91, № 1. – P. 129–133.
10. 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.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, № 16. – P. 9319–9326.

11. 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, № 15. – P. 4898–4901.

12. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A. Opanasyuk, D. Kurbatov, V. Kosyak [et al.] // Crystallography Reports. – 2012. – Vol. 57, № 7. – P. 927–933.

13. Low-temperature photoluminescence of II–VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, A. S. Opanasyuk [et al.] // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132, № 11. – P. 2885–2888.

14. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P. M. Bukivskij [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2010. – Vol. 312, № 10. – P. 1726–1730.

15. Study of close space sublimation (CSS) Grown SnS thin-films for solar cell applications / N. R. Paudel, X. Chuanxiao, Y. Yanfa // 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) 10.1109/PVSC.2015.7356115 – 2015. – P. 1–3.

16. Preparation of SnS₂ thin films by close-spaced sublimation at different source temperatures / C. Shi, P. Yang, M. Yao [et al.] // Thin Solid Films. – 2013. – Vol. 534. – P. 28–31.

17. Single Second Laser Annealed CuInSe₂ Semiconductors from Electrodeposited Precursors as Absorber Layers for Solar Cells / H. J. Meadows, A. Bhatia, V. Depredurand [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, № 3. – P. 1451–1460.

18. Continuous wave solid phase laser annealing of single-pot electrodeposited CuInSe₂ thin films: Effects of Cu/In stoichiometry / A. Bhatia, H. Meadows, A. Crossay [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114, № 4. – P. 044904.

19. Laser processing for thin film chalcogenide photovoltaics: a review and prospectus / B.J. Simonds, H.J. Meadows, S. Misra [et al.] // SPIE – Vol. 5 –, 2015. – P. 20.
20. Photoinduced phase transition of metallic SnS thin films by a femtosecond laser / R. Kitagawa, H. Takebe, K. Morinaga // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 82, № 21. – P. 3641–3643.
21. Rogel-Salazar J. Advances in Thin-Film Solar Cells, by I.M. Dharmadasa // Contemporary Physics. – 2013. – Vol. 54, № 2. – P. 117–117.
22. Fabrication of single-phase SnS film by H₂ annealing of amorphous SnS_x prepared by atomic layer deposition / B. Jang, S. Yeo, H. Kim [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2017. – Vol. 35, № 3. – P. 031506.
23. Mikla V.I. Amorphous Chalcogenides. / V.I. Mikla, V.V. Mikla // Elsevier, 2012. – 143–154 c.
24. Scheer R. Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices / R. Scheer, H.-W. Schock. // Wiley-VCH, Weinheim. – 2011.
25. Thermodynamics of the S–Sn system: Implication for synthesis of earth abundant photovoltaic absorber materials / G. Lindwall, S. Shang, N.R. Kelly [et al.] // Solar Energy. – 2016. – Vol. 125. – P. 314–323.
26. Chemical Thermodynamics Series: Chemical Thermodynamics of Tin / H. Gamsjäger, T. Gajda, J. Sangster [et al.] // OECD Publications, Paris, France.- 2013.- V. 12. – 646 c.
27. Wavelength Modulation Spectra and Electronic Band Structure of SnS₂ and SnSe₂ / J. Camassel, M. Schlüter, S. Kohn [et al.] // Physica Status Solidi (b). – 1976. – Vol. 75, № 1. – P. 303–314.
28. The effect of polytypism on the vibrational properties of SnS₂ / S. Nakashima, H. Katahama, A. Mitsuishi // Physica B+C. – 1981. – Vol. 105, № 1. – P. 343–346.
29. Polytypism of crystals of tin disulphide; structures of 21 polytypes of SnS₂ / B. Pałosz, W. Pałosz, S. Gierlotka // Acta Crystallographica Section C. – 1985. – Vol. 41, № 6. – P. 807–811.
30. Refinement of SnS₂ polytypes 2H, 4H and 18R / B. Pałosz, W. Steurer, H. Schulz // Acta Crystallographica Section B. – 1990. – Vol. 46, № 4. – P. 449–455.

31. Combined SnS@SnS₂ double layers: charge transfer and electronic structure / L. Tommy, J. Jan-Ole, S. Gotthard // *Semiconductor Science and Technology*. – 2014. – Vol. 29, № 6. – P. 064006.
32. Enhanced Sodium-Ion Battery Performance by Structural Phase Transition from Two-Dimensional Hexagonal-SnS₂ to Orthorhombic-SnS / T. Zhou, W.K. Pang, C. Zhang [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, № 8. – P. 8323–8333.
33. Chemical Thermodynamics Series: Chemical Thermodynamics of Tin / H. Gamsjäger, T. Gajda, J. Sangster [et al.] // *OECD Publications, Paris, France*. – 2013.- V. 12. – 646 c.
34. O. Madelung. Semiconductors. Data Handbook. / Madelung O. // *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. - 2004. – Vol. XIV. – P. 691.
35. Acharya S. Electronic behaviour of SnS₂ crystals / S. Acharya, O.N. Srivastava // *Physica Status Solidi (a)*. – 1981. – Vol. 65, № 2. – P. 717–723.
36. Wiedemeier H. The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe / H. Wiedemeier, J. Csillag Frank // *Book The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe*. – 1979. – P. 17.
37. The expansivities and the thermal degradation of some layer compounds / F.A.S. Al-Alamy, A.A. Balchin, M. White // *Journal of Materials Science*. – 1977. – Vol. 12, № 10. – P. 2037–2042.
38. Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃: Experiment and Theory / T.J. Whittles, L.A. Burton, J.M. Skelton [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28, № 11. – P. 3718–3726.
39. Electronic and optical properties of single crystal SnS₂: An earth-abundant disulfide photocatalyst / L.A. Burton, T.J. Whittles, D. Hesp [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4, № 4. – P. 1312–1318.
40. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (~10 cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films / B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande // *Materials Research Bulletin*. – 2000. – Vol. 35, № 12. – P. 2027–2035.

41. Electrical characterization of 2H-SnS₂ single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method / T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1991. – Vol. 52, № 3. – P. 551–553.
42. Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 480-481. – P. 452–456.
43. Deterministic Two-Dimensional Polymorphism Growth of Hexagonal n-Type SnS₂ and Orthorhombic p-Type SnS Crystals / J.-H. Ahn, M.-J. Lee, H. Heo [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 6. – P. 3703–3708.
44. Hydrothermal growth and gas sensing property of flower-shaped SnS₂ nanostructures / S. Weidong, H. Lihua, W. Haishui [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, № 12. – P. 2918.
45. Physisorption-Based Charge Transfer in Two-Dimensional SnS₂ for Selective and Reversible NO₂ Gas Sensing / J.Z. Ou, W. Ge, B. Carey [et al.] // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, № 10. – P. 10313–10323.
46. Large-Scale Growth of Two-Dimensional SnS₂ Crystals Driven by Screw Dislocations and Application to Photodetectors / J. Xia, D. Zhu, L. Wang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Vol. 25, № 27. – P. 4255–4261.
47. Chemical Vapor Deposition of Thin Crystals of Layered Semiconductor SnS₂ for Fast Photodetection Application / G. Su, V.G. Hadjiev, P.E. Loya [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 1. – P. 506–513.
48. Two-Dimensional SnS₂ Nanoplates with Extraordinary High Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries / J.-w. Seo, J.-t. Jang, S.-w. Park [et al.] // *Advanced Materials*. – 2008. – Vol. 20, № 22. – P. 4269–4273.
49. SnS₂-graphene nanocomposites as anodes of lithium-ion batteries / Q. Wang, Y.-X. Nie, B. He [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2014. – Vol. 31. – P. 81–84.
50. Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity / M. Patel, A. Chavda, I. Mukhopadhyay [et al.] // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, № 4. – P. 2293–2303.

51. Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal α -SnS / R.E. Banai, L.A. Burton, S.G. Choi [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116, № 1. – P. 013511.

52. Optical properties of nanocrystalline SnS₂ thin films / S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2007. – Vol. 42, № 3. – P. 576–583.

53. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications / R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent [et al.] // *Materials Today*. – 2014. – Vol. 17, № 5. – P. 236–246.

54. Spray deposition and characterization of undoped and In-doped tin disulphide thin films / K.S. Kumar, C. Manoharan, L. Amalraj [et al.] // *Crystal Research and Technology*. – 2012. – Vol. 47, № 7. – P. 771–779.

55. Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation / L. Amalraja, C. Sanjeevirajaa, M. Jayachandran // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 234. – P. 683–689.

56. Preparation and physical investigations on sprayed Sn_xS_y thin films for solar cell applications / C. Manoharan, K.S. Kumar, S. Dhanapandian [et al.] // *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011)*. – 2011. – P. 263–268.

57. Patel M. Junction and Back Contact Properties of Spray-Deposited M/SnS/In₂S₃/SnO₂:F/Glass (M = Cu, Graphite) Devices: Considerations to Improve Photovoltaic Performance / M. Patel, A. Ray // *Journal of Electronic Materials*. – 2014.10.1007/s11664-014-3489–3.

58. Patel M. Evaluation of back contact in spray deposited SnS thin film solar cells by impedance analysis / M. Patel, A. Ray // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2014. – Vol. 6, № 13. – P. 10099–106.

59. Thangaraju B. Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS₂ thin films / B. Thangaraju, P. Kaliannan // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2000. – Vol. 33, № 9. – P. 1054.

60. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. Vijayakumar,

C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2011. – Vol. 22, № 8. – P. 929–935.

61. Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS / T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518, № 15. – P. 4370–4374.

62. Voznyi A. A. Structural properties of the Sn_xS_y films obtained by the thermal vacuum co-evaporation / A. A. Vozny, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk [et al.] // *Proceedings of International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties»*. – 2014. – V. 3, №1. — 01NTF26(4pp).

63. Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation / C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero [et al.] // *Brazilian Journal of Physics*. – 2006. – Vol. 36. – P. 1046–1049.

64. Reddy T. S. Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications / T.S. Reddy, M.C.S. Kumar // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, № 98. – P. 95680–95692.

65. Studies on chemical bath deposited SnS_2 films for Cd-free thin film solar cells / S. Gedi, V.R. Minnam Reddy, B. Pejjai [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 4. – P. 3713–3719.

66. Physical Properties of Nano-crystalline SnS_2 Layers Grown by Chemical Bath Deposition / K.T.R. Reddy, G. Sreedevi, K. Ramya [et al.] // *Energy Procedia*. – 2012. – Vol. 15. – P. 340–346.

67. Sreedevi G. Properties of Tin Monosulphide Films Grown by Chemical Bath Deposition / G. Sreedevi, K. Tulasi Ramakrishna Reddy // *Conference Papers in Energy*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 5.

68. Deposition of tin sulfide thin films from tin(IV) thiolate precursors / G. Barone, T.G. Hibbert, M.F. Mahon [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – Vol. 11, № 2. – P. 464–468.

69. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS , Sn_2S_3 , and SnS_2) on Glass / L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 1999. – Vol. 11, № 7. – P. 1792–1799.

70. Formation mechanism of 2D SnS₂ and SnS by chemical vapor deposition using SnCl₄ and H₂S / H. Zhang, Y. Balaji, A. Nalin Mehta [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6, № 23. – P. 6172–6178.

71. Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications / S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520, № 17. – P. 5807–5810.

72. Microstructure of SnS Thin Films Obtained by Hot Wall Vacuum Deposition Method / S.A. Bashkirov, V.V. Lazenka, V.F. Gremenok [et al.] // *Journal of Advanced Microscopy Research*. – 2011. – Vol. 6, № 2. – P. 153–158.

73. Investigations of nanocrystalline SnS films' surface morphology modification during inductively coupled argon plasma sputtering / S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov [et al.] // *Semiconductor Science and Technology*. – 2014. – Vol. 29, № 1. – P. 015009.

74. Structure and properties of SnS films prepared by electro-deposition in presence of EDTA / S. Cheng, Y. He, G. Chen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 110, № 2. – P. 449–453.

75. Cathodic electrodeposition of SnS in the presence of EDTA in aqueous media / A. Ghazali, Z. Zainal, M. Zobir Hussein [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – Vol. 55, № 3. – P. 237–249.

76. Cheng S. Influence of thickness on structural and optical properties of evaporated tin sulphide films / S. Cheng, H. Zhang // *Micro & Nano Letters*. – 2011. – Vol. 6, № 7. – P. 473–475.

77. Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films / S.S. Hegde, A.G. Kunjomana, M. Prashantha [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 545. – P. 543–547.

78. Effect of thickness on optical properties of thermally evaporated SnS films / M.S. Selim, M.E. Gouda, M.G. El-Shaarawy [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 527. – P. 164–169.

79. Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials / H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1994. – Vol. 35. – P. 325–331.

80. Fabrication of CdS/SnS heterostructured device using successive ionic layer adsorption and reaction deposited SnS / B. Ghosh, S. Chowdhury, P. Banerjee [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, № 10. – P. 3368–3372.

81. SnS thin-films by RF sputtering at room temperature / K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, № 21. – P. 7421–7424.

82. Annealing of RF-magnetron sputtered SnS₂ precursors as a new route for single phase SnS thin films / M.G. Sousa, A.F. da Cunha, P.A. Fernandes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 592. – P. 80–85.

83. Tanuševski A. Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation / A. Tanuševski, D. Poelman // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2003. – Vol. 80, № 3. – P. 297–303.

84. Kinetically Controlled Growth of Phase-Pure SnS Absorbers for Thin Film Solar Cells: Achieving Efficiency Near 3% with Long-Term Stability Using an SnS/CdS Heterojunction / D. Lim, H. Suh, M. Suryawanshi [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2018.10.1002/aenm.201702605.

85. Influence of the deposition parameters on the properties of SnS₂ films prepared by PECVD method combined with solid sources / S. Wang, S. Wang, J. Chen [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – Vol. 16, № 9.

86. Impact of deposition temperature on the properties of SnS thin films grown over silicon substrate-comparative study of structural and optical properties with films grown on glass substrates / A. Kawther, A. Khaled, V. Xavier // *Semiconductor Science and Technology*. – 2017. – Vol. 32, № 11. – P. 115005.

87. Hybrid silicon honeycomb/organic solar cells with enhanced efficiency using surface etching / L. Ruiyuan, S. Teng, L. Jiawei [et al.] // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27, № 25. – P. 254006.

88. Effect of interface roughness on Auger recombination in semiconductor quantum wells / C.-K. Tan, W. Sun, J.J. Wierer [et al.] // *AIP Advances*. – 2017. – Vol. 7, № 3. – P. 035212.

89. Phonon probe of local strains in SnS_xSe_{2-x} mixed crystals / V.G. Hadjiev, D. De, H.B. Peng [et al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87, № 104302.

90. Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe / H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick [et al.] // *Physical Review B*. – 1977. – Vol. 15, № 4. – P. 2177–2183.

91. Assessment of the potential of tin sulphide thin films prepared by sulphurization of metallic precursors as cell absorbers / J. Malaquias, P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, № 21. – P. 7416–7420.

92. Ramakrishna Reddy K. T. Structural studies on SnS films grown by a two-stage process / K.T. Ramakrishna Reddy, P. Purandhara Reddy // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 56, № 1. – P. 108–111.

93. Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films / M. Devika, K.T.R. Reddy, N.K. Reddy [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100, № 2. – P. 023518.

94. Thickness-dependent structure and properties of SnS₂ thin films prepared by atomic layer deposition / S. Wondeok, S. Seokyeon, H. Giyul [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 56, № 3. – P. 031201.

95. Thickness Effect on the Physical Properties of Evaporated SnS Films / M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – Vol. 154, № 2. – P. H67–H73.

96. Chemical deposition of Tin(II) sulphide thin films / M. Ristov, G. Sinadinovski, I. Grozdanov [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 173, № 1. – P. 53–58.

97. Tyagi P. Anisotropic optical band gap of (102)- and (002)-oriented films of red HgI₂ / P. Tyagi, A.G. Vedeshwar // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63, № 24. – P. 245315.

98. Effects of substrate temperature on absorption edge and photocurrent in evaporated amorphous SnS₂ films / K. Kawano, R. Nakata, M. Sumita // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1989. – Vol. 22, № 1. – P. 136.

99. George J. Effect of heating on the electrical and optical properties of tin disulphide thin films / J. George, K.S. Joseph // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1983. – Vol. 16, № 1. – P. 33.

100. SnS Thin Film Solar Cells: Perspectives and Limitations / S. Di Mare, D. Menossi, A. Salavei [et al.] // *Coatings*. – 2017. – Vol. 7, № 2.

101. Kodigala S. R. Growth of Quaternary and Pentanary $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ Absorbers / S.R. Kodigala // *Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials*, Oxford: Elsevier. – 2014. – P. 37–65.

102. Modification of structure, morphology and physical properties of tin sulfide thin films by pulsed laser irradiation / D. Avellaneda, B. Krishnan, T.K. Das Roy [et al.] // *Applied Physics A*. – 2012. – Vol. 110, № 3. – P. 667–672.

103. Band alignment of SnS/Zn(O,S) heterojunctions in SnS thin film solar cells / L. Sun, R. Haight, P. Sinsermsuksakul [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103, № 18.

104. Gunasekaran M. Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited CdS and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ / M. Gunasekaran, M. Ichimura // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – Vol. 91, № 9. – P. 774–778.

105. Framework to predict optimal buffer layer pairing for thin film solar cell absorbers: A case study for tin sulfide/zinc oxysulfide / N.M. Mangan, R.E. Brandt, V. Steinmann [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 118, № 11.

106. Ullah H. Numerical analysis of SnS based polycrystalline solar cells / H. Ullah, B. Marí // *Superlattices and Microstructures*. – 2014. – Vol. 72. – P. 148–155.

107. Efficiency enhancement of SnS solar cell using back surface field / B. Faisal, H.K. Yousaf, M. Bernabé [et al.] // *Book Efficiency enhancement of SnS solar cell using back surface field*. – 2018.

108. Detection of Structural Characteristics of Nanosized Sn_xS_y Film by the Modulation-polarization Spectroscopy of Plasmon Resonance / A. A. Vozny, M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko [et al.] // *Proceedings of International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties»*. – 2015. – Vol. 4, №2. – 02NAESP06–03NE18(5pp).

109. Photovoltaic Effect of SnS/CdS Heterostructure / A. Voznyi, Yu. Yeromenko, V. Kosyak, I. Shpetnyi, M. Kolesnyk, A. Opanasyuk // *Proceedings*

of International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”. – 2017. – Vol. 3 – 03NE18(5pp).

110. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, A. Opanasyuk [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 173. – P. 52 – 61.

111. Plasmonic Effects in Tin Disulfide Nanostructured Thin Films Obtained by the Close-Spaced Vacuum Sublimation / M. O. Stetsenko, A. A. Voznyi, V. V. Kosyak [et al.] // Plasmonics. – 2017. – Vol. 12. – P. 1213 – 1220.

112. Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 688. – P. 130 – 139.

113. Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS₂ thin films and its application in solar cells / A. Voznyi, V. Kosyak, L. Grase [et al.] // Material Science in Semiconductor Processing. – 2018. – Vol. 79. – P. 32 – 39.

114. Major J. D. Grain boundaries in CdTe thin film solar cells: a review / J.D. Major // Semiconductor Science and Technology. – 2016. – Vol. 31, № 9.

115. 3.88% efficient tin sulfide solar cells using congruent thermal evaporation / V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman [et al.] // Adv Mater. – 2014. – Vol. 26, № 44. – P. 7488–92.

116 Опанасюк А.С. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок сполук A₂B₆ та гетеропереходів на їх основі: дис. докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / А. С. Опанасюк // Суми. – 2011. – 378 с

117. Willardson R. K. Semiconductors and Semimetals: Contacts, Junctions, Emitters. / Willardson R. K., Beer A. C // Academic Press. – 1981.

118. Медведев С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С.А. Медведев // Москва: Высшая школа. – 1970. – 504 с.

119. Roughness parameters / E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2002. – Vol. 123, № 1. – P. 133–145.

120. Warren B. E. X-ray Diffraction / Warren B. E // Dover: New York. – 1990.

121. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов [и др.] // Москва, Металлургия – 1982. – 632 с.
122. Ingham B. X-ray diffraction for characterizing metallic films / B. Ingham, M.F. Toney // *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*. – 2014. – P. 3–38.
123. Raman scattering studies of SnS₂ and SnSe₂ / A.J. Smith, M.P. E., W.Y. Liang // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1977. – Vol. 10. – P. 1321–1333.
124. Chandrasekhar H. R. Long-wavelength phonons in mixed-valence semiconductor Sn₂Sn₄S₃ / H.R. Chandrasekhar, D.G. Mead // *Physical Review B*. – 1979. – Vol. 19, № 2. – P. 932–937.
125. Jain P. Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films / P. Jain, P. Arun // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 548. – P. 241–246.
126. Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots / K.A. Alim, V.A. Fonoberov, A.A. Balandin // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86, № 5.
127. Micro-Raman stress characterization of polycrystalline silicon films grown at high temperature / R.C. Teixeira, I. Doi, M.B.P. Zakia [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. – 2004. – Vol. 112, № 2. – P. 160–164.
128. Resonant raman scattering studies of SnS₂ crystals / C. Julien, H.S. Mavi, K.P. Jain [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. – 1994. – Vol. 23, № 2. – P. 98–104.
129. Morphology, chemical composition and optical properties of Zn₂SnO₄ films obtained by pulsed spray pyrolysis / A.O. Salohub, O.V. Klimov, A.A. Voznyi [et al.] // *Proceedings of International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties»*. – 2016. – 01NTF23(5pp).
130. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / P. Capper, K. Safa // Springer International Publishing. – 2007. – P. 1225–1256
131. Pfister J. C. Note on the interpretation of space charge limited currents with traps / J.C. Pfister // *Physica Status Solidi (a)*. – 1974. – Vol. 24, № 1. – P. K15–K17.

132. High-temperature injection spectroscopy of deep traps in CdTe polycrystalline films / A.S. Opanasyuk, N.N. Opanasyuk, N.V. Tirkusova // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2003. – Vol. 6, № 4. – P. 444–449.

133. Stöckmann F. An exact evaluation of steady-state space-charge-limited currents for arbitrary trap distributions / F. Stöckmann // *Physica Status Solidi (a)*. – 1981. – Vol. 64, № 2. – P. 475–483.

134. The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC) in the steady state / O. Zmeskal, F. Schauer, S. Nespurek // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1985. – Vol. 18, № 9. – P. 1873.

135. Injection and Optical Spectroscopy of Localized States in II-VI Semiconductor Films / D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Khlyap // *Advanced Aspects of Spectroscopy*. – Muhammad Akhyar Farrukh / In Tech Published. – 2012. – P. 538.

136. Characterization of CdTe with photoelectronic techniques / A.M. Mancini, C. Manfredotti, C. De Blasi [et al.] // *Rev. Phys. Appl. (Paris)*. – 1977. – Vol. 12, № 2. – P. 255–261.

137. Advanced electrical simulation of thin film solar cells / M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 535. – P. 296–301.

138. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells / M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 527–532.

139. Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3 / S. Degraeve, M. Burgelman, P. Nollet // *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. – 2003. – Vol. 1. – P. 487–490.

140. A path to 10% efficiency for tin sulfide devices / N.M. Mangan, R.E. Brandt, V. Steinmann [et al.] // *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference / Denver, CO, USA*. – 2014. – P. 2373–2378.

141. Addressing the impact of rear surface passivation mechanisms on ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cell performances using SCAPS 1-D model / R. Kotipalli, O. Poncelet, G. Li [et al.] // *Solar Energy*. – 2017. – Vol. 157. – P. 603–613.

142. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, third ed / J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy [et al.] // Springer Science & Business Media. – 2012. – P. 689.

143. Raman scattering study of interlayer bonding in CdI_2 and SnS_2 under hydrostatic pressure: analysis by use of Van Der Waals interaction / H. Katahama, S. Nakashima, A. Mitsuishi [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1983. – Vol. 44, № 11. – P. 1081–1087.

144. Electrical and surface properties of indium tin oxide (ITO) films by pulsed DC magnetron sputtering for organic light emitting diode as anode material / E. Nam, Y.-H. Kang, D.-J. Son [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. S129–S132.

145. Structural, electrical and optical properties of radio frequency sputtered indium tin oxide thin films modified by annealing in silicon oil and vacuum / R.N. Chauhan, R.S. Anand, J. Kumar // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 556. – P. 253–259.

146. SnS_2 PDF-2 card no. 00-001–1010.

147. Sn_2S_3 PDF-2 card no. 00-014–0619.

148. SnS PDF-2 card no. 00-014–0620.

149. Sanchez-Juarez A. Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition / A. Sanchez-Juarez, A. Ortíz // Semiconductor Science and Technology. – 2002. – Vol. 17, № 9. – P. 931.

150. X-ray photoelectron, Moessbauer, magnetic and electrical conductivity study of $\text{SnS}_2(\text{CoCp}_2)_{0.31}$ / D. O'Hare, W. Jaegermann, D.L. Williamson [et al.] // Inorganic Chemistry. – 1988. – Vol. 27, № 9. – P. 1537–1542.

151. Electrochemical and solid state reactions of copper with n- SnS_2 / W. Jaegermann, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinson // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1989. – Vol. 93, № 1. – P. 29–37.

152. Patil S. G. Electrical and photoconductive properties of SnS_2 crystals / S.G. Patil, R.H. Tredgold // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1971. – Vol. 4, № 5. – P. 718.

153. George J. Electrical characterization of tin disulphide crystals / J. George, C.K. Valsala Kumari // *Solid State Communications*. – 1984. – Vol. 49, № 1. – P. 103–106.

154. Gildenblat G. S. Current-voltage characteristic of pulsed space-charge-limited currents in GaAs / G.S. Gildenblat, A.R. Rao // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 61, № 7. – P. 2683–2685.

155. Some peculiarities of the reconstruction of deep traps distributions via the injecting spectroscopy method / A.S. Opanasyuk, I.Yu. Protsenko, N.V. Tirkusova // *Journal of Physical Studies*. – 2000.

156. Ohmic contacts to SnS films: Selection and estimation of thermal stability / M. Devika, N.K. Reddy, F. Patolsky [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104, № 124503. – P. 1–6.

157. Sharma B. L. Chapter 1 Ohmic Contacts to III-V Compound Semiconductors / B.L. Sharma // *Semiconductors and Semimetals* / Willardson R. K., Beer A. C. – Elsevier. – 1981. – P. 1–38.

158. Lokhande C. D. A chemical method for tin disulphide thin film deposition / C.D. Lokhande // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1990. – Vol. 23, № 12. – P. 1703.

159. Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique / N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 436, № 1. – P. 421–426.

160. Optical properties of chemically deposited tin disulfide coatings / A.K. Abass, K.J. Majeid, H.A. Jassim [et al.] // *Solid State Communications*. – 1986. – Vol. 57, № 10. – P. 805–808.

161. Strong quantum confinement effects in SnS nanocrystals produced by ultrasound-assisted method / Y. Azizian-Kalandaragh, A. Khodayari, Z. Zeng [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – Vol. 15, № 1. – P. 1388.

162. Study of low temperature elaborated tailored optical band gap β -In₂S_{3-3x}O_{3x} thin films / N. Barreau, J.C. Bernède, S. Marsillac [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 235, № 1. – P. 439–449.

163. Photoluminescence in cubic and hexagonal CdS films / R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 175–176. – P. 562–566.

164. Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase / O. Zelaya-Angel, F.d.L. Castillo-Alvarado, J. Avendaño-López [et al.] // *Solid State Communications*. – 1997. – Vol. 104, № 3. – P. 161–166.

165. In situ monitoring of heterostructure growth by optical spectroscopies: CdS on InP(110) / D.R.T. Zahn, C. Maierhofer, A. Winter [et al.] // *Applied Surface Science*. – 1992. – Vol. 56-58. – P. 684–690.

166. Burton L. A. Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency / L.A. Burton, A. Walsh // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102, № 13.

167 Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer / P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S.B. Kim [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102, № 5. – P. 053901.

168. Electron-Selective TiO₂ Contact for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells / W. Hsu, C.M. Sutter-Fella, M. Hettick [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 16028.

169. Enhanced Carrier Collection from CdS Passivated Grains in Solution-Processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells / M. Werner, D. Keller, S.G. Haass [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7, № 22. – P. 12141-12146.

170. Cocktails of Paste Coatings for Performance Enhancement of CuInGaS₂ Thin-Film Solar Cells / H.S. An, Y. Cho, S.J. Park [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6, № 2. – P. 888–893.

171. Porous copper zinc tin sulfide thin film as photocathode for double junction photoelectrochemical solar cells / P. Dai, G. Zhang, Y. Chen [et al.] // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48, № 24. – P. 3006–3008.

172. DFT investigation into the underperformance of sulfide materials in photovoltaic applications / L.A. Burton, Y. Kumagai, A. Walsh [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5, № 19. – P. 9132–9140.

173. Direct Synthesis of Single-Phase p-Type SnS by Electrodeposition from a Dicyanamide Ionic Liquid at High Temperature for Thin Film Solar Cells /

M. Steichen, R. Djemour, L. Gütay [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, № 9. – P. 4383–4393.

174. Investigations on the parameters limiting the performance of CdS/SnS solar cell / K. Ramya, Reddy K.T. Ramakrishna // *International Journal of Energy Research*. – 2018. – Vol. 42, № 5. – P. 1914–1920.

175. Transient terahertz photoconductivity measurements of minority-carrier lifetime in tin sulfide thin films: Advanced metrology for an early stage photovoltaic material / R. Jaramillo, M.-J. Sher, B.K. Ofori-Okai [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 119, № 3.

176. Improving the Carrier Lifetime of Tin Sulfide via Prediction and Mitigation of Harmful Point Defects / A. Polizzotti, A. Faghaninia, J.R. Poindexter [et al.] // *J Phys Chem Lett*. – 2017. – Vol. 8, № 15. – P. 3661–3667.

177. Optimizing Ga-profiles for highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells in simple and complex defect models / C. Frisk, C. Platzer-Björkman, J. Olsson [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2014. – Vol. 47, № 48.

178. Impact of front-side point contact/passivation geometry on thin-film solar cell performance / G. Sozzi, S. Di Napoli, R. Menozzi [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2017. – Vol. 165. – P. 94–102.

179. Efficiency Enhancement of Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells via Solution-Processed Ultrathin Tin Oxide Intermediate Layer at Absorber/Buffer Interface / H. Sun, K. Sun, J. Huang [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2017. – Vol. 1, № 1. – P. 154–160.

180. Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide for Interface Passivation of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Thin-Film Solar Cells / Y.S. Lee, T. Gershon, T.K. Todorov [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – Vol. 6, № 12.

181. ZnS Nanodot Film as Defect Passivation Layer for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Thin-Film Solar Cells Deposited by Spray-ILGAR (Ion-Layer Gas Reaction) / Y. Fu, N.A. Allsop, S.E. Gledhill [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – Vol. 1, № 4. – P. 561–564.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS₂ thin films and its application in solar cells / **A. Voznyi**, V. Kosyak, L. Grase at al. // *Material Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – Vol. 79. – P. 32–39.

2. Plasmonic Effects in Tin Disulfide Nanostructured Thin Films Obtained by the Close-Spaced Vacuum Sublimation / M. O. Stetsenko, **A. A. Voznyi**, V. V. Kosyak at al. // *Plasmonics*. – 2017. – Vol. 12. – P. 1213–1220.

3. Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs at al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 688. – P. 130–139.

4. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, A. Opanasyuk at al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 173. – P. 52–61.

5. Спосіб отримання тонкоплівкових гетероперехідних структур (ГП) *n*-SnS₂/*p*-SnS методом лазерного опромінення вихідного матеріалу SnS₂: пат. 116965 Україна, МПК(2007.01) H01L 29/00 / **Возний А. А.**, Косяк В. В., Опанасюк А. С.; Сумський державний університет. – № у 2016 13358; заявл. 26.12.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11. – 8 с.

6. Photovoltaic Effect of SnS/CdS Heterostructure / **A. Voznyi**, Yu. Yeromenko, V. Kosyak at al. // *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) (Zatoka, 10–15 September 2017)*. – Sumy, 2017. – Vol. 3 – 03NE18 (5 pp.).

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Detection of Structural Characteristics of Nanosized Sn_xS_y Film by the Modulation-polarization Spectroscopy of Plasmon Resonance / **A. A. Voznyy**, M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko at al. // Proceedings of the 2015 IEEE 5th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2015), (Lviv, 16–23 September 2015). – Sumy, 2015. – Vol. 4, No. 2. – 02NAESP06 (4 pp.).

8. Structural properties of the Sn_xS_y films obtained by the thermal vacuum co-evaporation / **A. A. Voznyy**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, V. M. Kuznetsov // Proceedings of the 4th International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties – 2014 (NAP-2014)» (Lviv, 21–26 September 2014). – Sumy, 2014. – Vol. 3, № 1. – 01NTF26 (4 pp.).

9. Інжекційна спектроскопія глибоких пасток у плівках SnS_2 , отриманих методом термічного випаровування у КЗО / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, Н. М. Тиркусова // Матеріали конференції молодих учених із фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» за міжнародної участі (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 49.

10. Лазерно-індукований фазовий перехід SnS_2 - SnS та модифікація поверхні у плівках SnS_2 / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, М. М. Колесник // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів на тему «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 28–29 жовтня 2016 р.). – Луцьк, 2016. – С. 103–105.

11. **Voznyi A. A.** Structural features of Sn_xS_y thin films / A. A. Voznyi, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 293.

12. Структурні властивості плівок SnS_2 , отриманих методом термічного вакуумного випаровування у КЗО / **А. А. Возний**, М. М. Пугач,

В. В. Косяк, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 128.

13. Phase Transition in SnS-Based Compounds by Pulsed Laser Radiation / P. Onufrijevs, **A. Voznyi**, V. Kosyak et al. // The 14th International Conference on Global Research and Education «Inter-Academia 2015» (Hamamatsu, Japan, 28–30 September 2015). – Hamamatsu, 2015. – pp. 216–217.

14. Structural Properties and Chemical Composition of SnS₂ Thin Films / L. Grase, **A. Voznyi**, V. Kosyak et al. // In: Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference: Section: Materials Science and Applied Chemistry (Riga, Latvia, 14–16 October 2015). – Riga : RTU Press, 2015. – P. 27.

15. Post-growth treatment of Sn_xS_y thin films / V. Kosyak, **A. Vozny**, P. Onufrijevs et al. // Materials of European Materials Research (E-MRS) Society Spring Meeting (Lille, France, 2-6 May 2016). – P. 2.14.

16. Laser induced phase transition in Sn_xS_y thin films / **A. Voznyi**, V. Kosyak, P. Onufrijevs et al. // Junior Euromat 2016 Abstracts e-book: 13th FEMS Junior EUROMAT (Lausanne, Switzerland, 10–14 July 2016). – P. 54.

17. Термічно-індукований фазовий перехід у плівках Sn_xS_y / **А. А. Возний**, В. В. Косяк, О. О. Подопрігора, А. С. Опанасюк // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2017» (Київ, 5–7 квітня 2017 р.). – Київ, 2017. – С. 62.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

18. Розрахунок тиску насичених парів Sn та S / **А. А. Возний**, В. В. Косяк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2014) (Суми, 21-26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 136.

19. Реєстрація поверхневого плазмонного резонансу в нанорозмірній плівці дісульфіду олова методом модуляційної поляриметрії / М. О. Стеценко, **А. А. Возний**, Л. С. Максименко, С. П. Руденко // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» за міжнародної участі, (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 16.

20. The diagnostics of Nanosized Tin Disulphide Films by Modulation Polarimetry Technique of Surface Plasmon Resonance / **A. A. Voznyi**, M. A. Stetsenko, L. S. Maksimenko at al. // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, 11–16 May 2015). – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 247.

21. Ефект поверхневого плазмонного резонансу у плівках SnS_2 / М. О. Стецеко, **А. А. Возний**, Л. С. Максименко, С. П. Руденко // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 21–26 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 127.

22. Структурні властивості плівок Sn_2S_3 / М. М. Пугач, **А. А. Возний**, В. В. Косяк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 129.

23. Вплив товщини плівок SnS_2 на їх оптичні властивості / О. О. Подопрігора, **А. А. Возний**, А. І. Фролов, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ–2017) (Суми, 17–21 квітня 2017 р.). – Суми, 2017. – С. 47–48.